

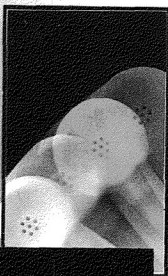
الصناعات الكيماوية

الجزء الثاني

الدائن والراتينجات والألياف الصناعية

الدكتور

احمد مدحت إسلام



دار الفكر العربي

الصناعات الكيميائية

اللدائن والراتينجات والألياف الصناعية

طرق تحضيرها - تشكيلها - استخداماتها

تأليف الأستاذ الدكتور

أحمد مدحت إسلام

أستاذ الكيمياء المتفرغ

وعميد كلية العلوم الأسبق بجامعة الأزهر

١٤١٨ هـ / ١٩٩٧ م

ملتزم الطبع والنشر

دار الفكر العربي

٩٤ شارع عباس العقاد - مدينة نصر - القاهرة

ت : ٢٧٥٢٧٩٤ - ٢٧٥٢٩٨٤

٦٦٥,٥ أحمد مدحت إسلام.

أح ص ن الصناعات الكيميائية: اللدائن والراتينجات، والألياف
الصناعية: طرق تحضيرها، تشكيلها، استخداماتها/ تأليف أحمد
مدحت إسلام. - القاهرة: دار الفكر العربي، ١٩٩٧.

١٣٥ ص: إيض؛ ٢٤ سم.

تدمك: x - ٩٩٤ - ١٠ - ٩٧٧.

١ - الصناعات الكيميائية. ٢ - البلاستيك. ٣ - الألياف

الصناعية. أ - العنوان.

محتويات الكتاب

الصفحة

الموضوع

٩	مقدمة
١٣	الفصل الأول : أنواع اللدائن وطرق تكوينها
١٥	أنواع اللدائن
١٥	لدائن من أصل طبيعي
١٥	لدائن مخلقة
١٥	لدائن لدنة حراريا
١٦	لدائن جامدة حراريا
١٦	طرق تكوين اللدائن :
١٦	البلمرة وأنواعها
١٨	التكثيف
٢٢	المواد المضافة لللدائن والبوليمرات
٢٢	الملدنات
٢٢	المواد المالئة
٢٣	المواد الملونة والأصبغ
٢٧	الفصل الثاني : لدائن من أصل طبيعي
٢٩	السليولوز
٣١	التروسليولوز
٣٤	أستات السليولوز
٣٧	لدائن السليولوز

٣٧	خيوط السليولوز
٣٨	حرير التروسليولوز
٣٨	حرير الكوبرامنيوم
٣٩	الفسكوز
٤٠	الرايون
٤١	حرير الأسيتات
٤١	لدائن الكيمايين

٤٥	الفصل الثالث : اللدائن المخلقة
٤٧	لدائن مخلقة بالجمرة
٤٧	البولى إيثيلين
٤٩	البولى بروبيلين
٥١	بوليمرات الفايثيل
٥١	بولى كلوريد الفايثيل
٥٤	بولى كلوريد الفايثيليدين
٥٤	أسيات البولى فايثيل
٥٥	بوليمرات الأسيال
٥٧	البولى ستايرين
٥٩	بوليمرات مشتركة مع الستايرين
٥٩	بوليمر ستايرين - أكريلونتريل SAN
٥٩	بوليمر ستايرين - أكريلونتريل - بيوتاديين ABS
٦٢	البوليمرات الفلورية
٦٢	بولى فلوريد الفايثيل
٦٣	بولى فلوريد الفايثيليدين
٦٣	بولى تترافلورو إيثيلين (التفلون)

٦٥	بولى ميثيل ميثاكريلات
٦٩	بولى أكريلونتريل
٦٩	خيوط البولى أكريلونتريل
٧١	ألياف الكربون من خيوط بولى أكريلونتريل
٧٣	لدائن مخلقة بالتكثيف
٧٥	اللدائن الأمينية
٧٥	لدائن اليوريا
٧٨	لدائن الميلايين
٨٠	لدائن البولى أُميد
٨٠	النيلون
٨٣	الكابرولاكتام
٨٤	خيوط النيلون والكابرولاكتام
٨٥	راتينجات الألكيد
٨٩	راتينجات البولى إستر
٩١	خيوط البولى إستر
٩٢	راتينجات الإيبوكسى
٩٥	البولى كربونات
٩٩	البولى يوراثان
١٠١	الباكلايت
١٠٥	السليكونات
١٠٧	مواضع السليكون
١٠٨	مطاط السليكون
١٠٩	راتينجات السليكون

١١١	الفصل الرابع : اتجاهات جديدة فى صناعة اللدائن والراتينجات
١١٤	بوليمرات جيدة التوصيل للكهرباء
١١٥	بوليمرات ثابتة حراريا
١١٨	بوليمرات حساسة للضوء
١١٨	أغشية حساسة من البوليمرات

١٢١	الفصل الخامس : طرق تشكيل اللدائن
١٢٣	طريقة الكبس فى قوالب
١٢٥	طريقة الحقن
١٢٦	طريقة الصب
١٢٧	طريقة البثق
١٢٩	طريقة النفخ
١٣٠	اللدائن الرقائقية
١٣١	الأفلام والشرائح

بسم الله الرحمن الرحيم

تقديم

يتناول هذا الكتاب واحدا من أهم فروع الصناعات الكيميائية المعروفة اليوم، وهو الفرع الخاص بصناعة اللدائن والراتينجات والألياف الصناعية.

ويتضمن الكتاب عرضا مبسطا لأنواع اللدائن والراتينجات التي من أصل طبيعي والخيوط والألياف الصناعية الناتجة منها، وكذلك اللدائن والراتينجات المخلفة في المعامل بكافة أنواعها، والخيوط والألياف الصناعية المحضرة منها.

وقد اعتمد هذا الكتاب على أسلوب الشرح المبسط لمختلف العمليات الصناعية مع البعد عن المعادلات الكيميائية المعقدة كلما أمكن ذلك، مع بيان أوجه الاستعمالات المختلفة لكل هذه المواد، وبذلك يعد الكتاب دليلا وافيا لمن يريد الاطلاع على هذا الفرع الهام.



فى منتصف هذا القرن، أو قبل ذلك بقليل، انتشرت فى الأسواق سلع مختلفة استخدمت فى صنعها مواد جديدة بدلا من المواد التقليدية التى درج الإنسان على استخدامها، مثل الخشب، والفلات، والزجاج، والصينى وغيرها، وبمرور الوقت حلت هذه المواد الجديدة التى عرفت باسم اللدائن محل هذه المواد التقليدية واستخدمت فى مختلف الأغراض.

كذلك استنبط العلماء من مثل هذه الراتينجات أليافا صناعية استخدمت فى النسيج وفى غير ذلك من الأغراض، وحلت بعض هذه الألياف الصناعية محل الألياف الطبيعية التى درج الإنسان على استخدامها فى تحضير كسائه وملابسه مثل ألياف السليولوز المستخرجة من الخشب أو القطن، أو الكتان، وهى ألياف من أصل نباتى، أو مثل ألياف الحرير والصوف وهى ألياف من أصل حيوانى.

وهذه الألياف الصناعية التى استحدثها الإنسان تنتج من مواد تحضر فى المعامل عن طريق بعض التفاعلات الكيميائية، وهى بذلك لا تخضع فى إنتاجها

إلى التقلبات الجوية أو وفرة المياه كما فى حالة الألياف الطبيعية المستخرجة من النباتات، ولا تخضع لانتشار الأوبئة كما فى حالة الألياف الطبيعية المستخرجة من الحيوانات.

وقد كان المشتغلون بالكيمياء فيما مضى يضيّقون بظهور بعض المواد الصمغية التى تشبه الراتينجات الطبيعية، فى نهاية التفاعلات التى يقومون بها، وكانوا يلقون بهذه الراتينجات جانباً باعتبارها دليلاً على فشل هذه التفاعلات لأنها لم تؤد إلى تكون ناتج متبلور.

وقد تنبه الكيميائيون فيما بعد إلى أهمية هذه المواد الراتنجية التى يعاود ظهورها دائماً فى تفاعلات بعينها، وراحوا يبحثون عن طبيعة هذه المواد وعن خواصها وتركيبها.

وهكذا يمكن القول أن اكتشاف الراتينجات واللدائن لم يكن شيئاً عرضياً حدث بمحض الصدفة، ولكنه كان، فى حقيقة الأمر، وليد البحث العلمى الموجه الذى قام به عدد كبير من علماء الكيمياء، الذين كانوا يعرفون تماماً ما يبحثون عنه.

وقد استخدمت الراتينجات الطبيعية منذ زمن بعيد، فقد عرفها المصريون القدماء، ومن بعدهم الرومان، واستخدموا بعض الكتل الشمعية الناتجة من بعض النباتات فى كثير من الأغراض، وورثنا نحن عن الرومان الشمع الأحمر المستعمل فى وضع الاختام على الوثائق والمستندات.

كذلك جاء أول استخدام للكيزين الذى يفصل من اللبن، على يد الفراعنة الأسرة الثامنة عشرة، وورد وصف استخدام الكيزين فى تثبيت الألوان على الجدران فى ورقة بردى مصرية قديمة من عصر هذه الأسرة.

ولم يستعمل الكيزين بعد ذلك إلا فى القرن التاسع عشر، فقد استخدمه طباع ألماني يدعى «كريشه» W. Krische عام ١٨٩٧ فى تغطية ورق الكرتون لزيادة نعومة سطحه وجعله صامدا للرطوبة والماء.

وقد اكتشف بعد ذلك فى زمن لاحق أن الكيزين يتفاعل مع الفورمالدهيد ليعطى مادة تجعل الورق صامدا للماء عند تغطية سطحه بها.

وقد عرف الستايرين أيضا عام ١٨٣١، وصنعت منه لدائن شفافة تشبه الزجاج عند تعرضه للضوء والحرارة، كما حضرت أسيتات السليولوز عام ١٨٦٥ بواسطة الألماني «شوتزنبرجر» Schutzenberger.

أما لدائن الفايثيل فقد عرفت منذ نحو ١٢٠ عاما، عندما لاحظ الكيميائي الفرنسي «رينو» Regnault أن مركب كلوريد الفايثيل يتحول إلى مادة تشبه الزجاج عندما يوضع في أنبوبة مغلقة ويعرض لضوء الشمس.

وفي عام ١٨٧٢ أثبت العالم الألماني «باير» Bayer أن الفينول يتفاعل مع الفورمالدهيد ليعطى مادة راتينجية تتحول إلى جسم صلب، ولم يستفد «باير» من هذا الاكتشاف وتوقفت بحوثه عند هذا الحد، ولكن من المعتقد الآن أن هذا التفاعل الذى اكتشفه «باير» كان البداية الحقيقية لصناعة اللدائن التى نعرفها اليوم.

ويمكن القول بأن صناعة اللدائن ليست صناعة جديدة بمعناها المفهوم، فبعض هذه المواد الراتينجية كان مستخدما فى بداية القرن العشرين، قبل الحرب العالمية الأولى، كما كانت صناعة السليولويد معروفة فى ذلك الحين.

ولكن صناعة اللدائن بأنواعها المختلفة لم تنتشر انتشارا حقيقيا إلا فى الفترة التى تقع بين بداية الحرب العالمية الثانية فى عام ١٩٣٩، أو ربما قبلها بقليل، وبين منتصف القرن العشرين، وهى الفترة التى عرفت فيها أنواع متعددة من الراتينجات واللدائن، وتم فيها إنتاجها واستخدامها فى مختلف الأغراض.

وقد يرى بعض الناس صعوبة ما فى إطلاق كلمة اللدائن. ومعناها المواد اللدنة أو اللينة أو المرنة، على المنتجات الصلبة أو الجامدة التى يرونها حولهم فى المنازل وفى كل الأسواق، ولكن لفظ اللدائن يطلق فى حقيقة الأمر على كل مادة كانت لها صفة المرونة فى أى مرحلة من مراحل تصنيعها، وتكون لها القدرة على التشكل بواسطة الحرارة والضغط.

الفصل الأول

أنواع اللدائن وطرق تكوينها



أنواع اللدائن:

لدائن من أصل طبيعي

لدائن مخلقة

لدائن لدنة حراريا

لدائن جامدة حراريا

طرق تكوين اللدائن

البلمرة بأنواعها

التكثيف

المواد المضافة لللدائن والبوليمرات

الملونات

المواد المائلة

المواد الملونة والأصباغ

أنواع اللدائن

تختلف بعض اللدائن اختلافا كبيرا فى تركيبها، ويمكن تقسيمها إلى قسمين رئيسيين هما:

أولا- لدائن من أصل طبيعي

وهى اللدائن التى تعتمد فى إنتاجها على بعض الألياف الطبيعية مثل ألياف السليولوز الناتجة من الخشب والقطن، ومن أمثلتها لدائن التروسليولوز، وأستات السليولوز وإثيراته، وبعض خيوط الحرير الصناعى مثل الفسكوز والرايون. كذلك تنتمى إلى هذه المجموعة لدائن الكيزين، وهى تعتمد فى صنعها على التفاعل بين الكيزين الذى يفصل من اللبن، وبين الفورمالدهيد.

ثانيا: لدائن مخلقة

وهى اللدائن التى يتم تخليقها فى المعامل من جزيئات كيميائية صغيرة الحجم لتكوين جزيئات عملاقة تتكون من سلاسل تتابع فيها وحدات هذه الجزيئات. وتحضر هذه اللدائن إما بطريقة البلمرة مثل لدائن البولى إيثيلين والبولى بروبيلين ولدائن الفايثيل والبولى ستايرين، وإما بطريق التكثيف مثل لدائن الباكلايت والبولى إستر وغيرها.

كذلك يمكن تقسيم اللدائن إلى نوعين آخرين، ويعتمد هذا التقسيم على مسلك اللدائن تجاه كل من الحرارة والضغط، فيوصف بعضها بأنها لدنة حراريا ويوصف بعضها الآخر بأنها لدائن جامدة حراريا.

١ - لدائن لدنة حراريا Thermoplastic

وهى المواد التى تصبح لينة عند تسخينها، ويمكن بذلك تشكيلها بالحرارة والضغط، ثم تتصلب عند تبريدها وتحفظ بشكلها.

ويمكن إعادة تشكيل هذه المواد مرات ومرات بالحرارة والضغط، مادامت الحرارة المستعملة لا تحدث بها تغييرا كيميائيا أو تغير من تركيبها. ومن أمثلة هذه المواد الراتينجات الطبيعية والشموع والبتومين، ولدائن السليولوز، والبولى إيثيلين والبولى ستايرين وغيرها.

٢ - لدائن جامدة حراريا Thermosetting

هذا النوع من اللدائن يحدث به تغير كيميائي عند تعرضه للحرارة والضغط، فتحول المادة من الحالة المرنة أو اللينة إلى الحالة الجامدة ولا يمكن بعد ذلك إعادة تشكيلها؛ لأن السلاسل الطويلة التي تتكون منها جزيئاتها وهى فى حالتها اللدنة تتحول بالحرارة والضغط إلى تركيب شبكى ثلاثى الأبعاد وتحفظ بهذا التركيب الذى لا يمكن تغييره بعد ذلك.

ومن أمثلة هذه اللدائن الجامدة حراريا لدائن الباكلايت، ولدائن اليوريا ولدائن الميلامين وغيرها.

طرق تكوين اللدائن

تتكون اللدائن من جزيئات كبيرة الحجم تتكون سلاسلها باتحاد جزيئات صغيرة معا، وتكرر وحدات هذه الجزيئات الصغيرة على طول السلسلة. وهناك طريقتان رئيسيتان لتكوين اللدائن المخلقة، تعرف إحداهما بطريقة البلمرة، وتعرف الأخرى بطريقة التكثيف.

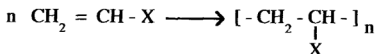
١ - البلمرة Polymerization

تتضمن عملية البلمرة اتحاد عدد كبير من جزيئات صغيرة غير مشبعة بعضها ببعض لتكوين جزيئا واحدا كبير الحجم، تتكرر فى سلسلته وحدات هذه الجزيئات الصغيرة التى تعرف باسم «المونومر» (Monomer)، ويعرف الجزءء الكبير الناتج باسم «البوليمر» (Polymer).

وأبسط أفراد هذه المجموعة بوليمر البولى إيثيلين الذى تتكرر فى سلسلته وحدات الإيثيلين آلاف المرات، وقد يصل وزن البوليمر الجزيئى إلى أكثر من ٣٠,٠٠٠.

وهناك بوليمرات أخرى كثيرة تتكون بهذا الأسلوب، وهى تشبه البولى إيثيلين فى تركيبه، ولكن تستبدل إحدى ذرات الهيدروجين فى جزء الإيثيلين بذرة أخرى أو مجموعة من الذرات لتعطى لدائن متنوعة الخواص وإن كانت متشابهة

فى التركيب إلى حد ما، ففى حالة بولى كلوريد الفايثيل تستبدل ذرة الهيدروجين بذرة كلور، وفى حالة بولى أسيتات الفايثيل تستبدل بمجموعة أسيتات، وفى حالة البولى ستايرين تستبدل بمجموعة فنيل. أما فى حالة البولى بروبيلين فتستبدل ذرة الهيدروجين فى جزئ الإثيلين بمجموعة مثيل كما فى المثال التالى:



[البوليمر]	[المونومر]
[H = X]	بولى إثيلين
[CH ₃ = X]	بولى بروبيلين
[Cl = X]	بولى كلوريد الفايثيل
[OAc = X]	بولى أسيتات الفايثيل
[C ₆ H ₅ = X]	بولى ستايرين

ويختلف كل بوليمر من هذه البوليمرات فى خواصه وفى استعمالاته عن البوليمرات الأخرى.

وقد يشترك فى عملية البلمرة نوعان من المونومرات لتكوين بوليمر واحد تتكرر فى سلسلته وحدات هذين المونومرين. وتعرف هذه البلمرة باسم «البلمرة المشتركة» «Copolymerization»، ومن أمثلتها البلمرة المشتركة بين كلوريد الفايثيل وأسيتات الفايثيل.

وتتم عملية البلمرة عادة فى وجود «بادئ» «Initiator» وهى مادة تساعد على تنشيط الجزيئات وبدء تفاعل البلمرة، وتتعدد أنواع المواد البادئة، فقد تكفى الحرارة أو الضوء وحده لبدء التفاعل، وقد يكون البادئ على هيئة فوق أكسيد أو الكيل فلز أو غير ذلك.

وهناك صور متعددة لتفاعل البلمرة، فقد تتم باستخدام المونومر مع البادئ فقط دون الحاجة إلى وجود وسط ما، ويعرف هذا النوع باسم

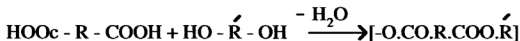
«البلمرة الكتلية» «Mass Polymerization»، ولهذه الطريقة عدة عيوب منها صعوبة انتقال حرارة التفاعل، وزيادة لزوجة خليط التفاعل بشكل ظاهر، بالإضافة إلى صعوبة التخلص من جزيئات المونومر غير المتفاعلة في نهاية عملية البلمرة.

وهناك نوع آخر من البلمرة يعرف باسم «البلمرة في المحلول» «Solution Polymerization»، ويجرى فيها تفاعل البلمرة في وجود مذيب يذوب فيه المونومر والبادئ، ويسهل في هذه الطريقة التحكم في درجة حرارة التفاعل، وفي درجة لزوجة خليط التفاعل.

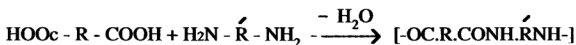
وعندما يكون المونومر غير قابل للذوبان في الماء، يمكن إجراء عملية البلمرة بنشر المونومر على هيئة معلق يتكون من قطرات صغيرة منه في الماء، وتعرف هذه البلمرة باسم «بلمرة المعلق» «Suspension Polymerization»، وقد يحتاج الأمر إلى إضافة مادة استحلاب إلى وسط التفاعل للمساعدة على انتشار المونومر وزيادة سرعة التفاعل، وتعرف البلمرة في هذه الحالة باسم «بلمرة المستحلب» «Emulsion Polymerization».

٢- التكثيف Polycondensation

تتضمن هذه العملية التفاعل بين جزيئين يحتوى أحدهما على مجموعة كربوكسيل (مجموعة حمضية)، ويحتوى الآخر على مجموعة هيدروكسيل (مجموعة كحولية)، كما في حالة لدائن البولى إستر. كذلك قد يحدث التفاعل بين مجموعة كربوكسيل في أحد الجزيئات، ومجموعة أمين في الجزيء الآخر كما في اللدائن المعروفة باسم لدائن الولى أميد مثل النايلون.



حمض كحول بولى إستر



حمض أمين بولى أميد

كذلك قد تتفاعل مجموعة كربونيل مع مجموعة أمين كما فى لدائن الكيزين، أو تتفاعل مجموعة كربونيل مع ذرة هيدروجين نشيطة كما فى لدائن الباكلايت، وفى جميع هذه الحالات ينفصل فى التفاعل بعض جزيئات الماء، ولهذا توصف بأنها تفاعلات تكثيف.

المواد المضافة للبولىميرات

لماذا تتصف البولىميرات بصفاتها اللدنة - اللدنات - المواد المائلة -

المواد الملونة والأصباغ

لماذا تتصف البولىميرات بصفاتها اللدنة؟

عندما تتفاعل الذرات لتكوين الجزيئات، فإنها ترتبط فيما بينها بروابط تكافؤية تشترك فى تكوينها الإلكترونات.

وتتجاذب الجزيئات المستكونة معا بواسطة قوى أخرى تعرف باسم القوى الثانوية، أو قوى «فان دورفال» وهى قوى كهربائية فى أساسها، ولكنها ضعيفة إلى حد ما وتكفى فقط لتماسك الجزيئات معا كما فى حالة السوائل أو الأجسام الصلبة.

وعندما تبدأ درجة حرارة المادة فى الارتفاع، تبدأ جزيئاتها فى التذبذب أو الاهتزاز، وهو ما يعرف بالاهتزاز الحرارى، وعندما تكون جزيئات المادة صغيرة الحجم، فإن هذا الاهتزاز يؤدى إلى تباعد هذه الجزيئات بعضها عن بعض ثم انفصالها فى نهاية الأمر.

أما عندما تكون جزيئات المادة كبيرة الحجم وتتكون من سلامل من الذرات كما فى حالة بولىميرات اللدائن، فإن القوى الثانوية، أو قوى «فان دورفال» التى تمسك بهذه السلسلة معا تكون كبيرة نسبيا، وتزيد قيمتها بزيادة طول السلسلة.

وعند ارتفاع درجة حرارة هذه البولىميرات، تبدأ السلامل المكونة لها فى الابتعاد قليلا بعضها عن بعض، ولكنها لا تنفصل كما فى حالة الجزيئات صغيرة الحجم، لأن القوى الثانوية التى تمسك بها معا كبيرة نسبيا، ولهذا فإن البولىمر لا ينصهر ولكنه يلين تدريجيا بارتفاع درجة الحرارة.

وعند إضافة مذيب ما إلى إحدى هذه اللدائن أو البوليمرات، تبدأ جزيئات المذيب فى التجاذب مع سلاسل البوليمر بواسطة هذه القوى الثانوية، ويبدأ المذيب بذلك فى دفع هذه السلاسل إلى الابتعاد بعضها عن بعض، وتستمر هذه العملية حتى يذوب البوليمر فى المذيب.

أما إذا كانت كمية المذيب صغيرة، وكان قليل التطاير، فإن سلاسل البوليمر لن تذوب، ولكن يصبح لها قدر مناسب من الحركة، ويمكن أن يتزلق بعضها فوق بعض ويصبح البوليمر بذلك أكثر لدونة، ويقال عندئذ أن هذا القدر من المذيب أصبح ملدنا.

ويحدث شئ مماثل عند شد أو مط شريط من إحدى هذه اللدائن أو البوليمرات، وما يحدث فى هذه الحالة هو التغلب نسبيا على القوى الثانوية سالفة الذكر، بطريقة ميكانيكية، فتبدأ بعض سلاسل البوليمر المشابكة فى التحرك متزلفة على السلاسل الأخرى المجاورة لها.

وعند التخلص من قوة الشد، تعود سلاسل البوليمر إلى وضعها الأول بشرط ألا تكون قوة الشد الأصلية أكبر من قوى التجاذب الثانوية للسلاسل، وتعرف هذه العملية بالامتداد المرن.

أما إذا زادت قوة الشد أو المط على قوى التجاذب الثانوية، فإن سلاسل البوليمر تستمر فى الانزلاق، ويزداد بذلك طول الشريط، وعندما تلتقى أطراف السلاسل معا فى نقطة ما، ينقطع الشريط عند هذه النقطة.

وتنطبق هذه الخواص على البوليمرات اللدنة حراريا، أما البوليمرات الجامدة حراريا، فهى لا تتصرف بهذا الشكل إلا عندما تكون مازالت على هيئة راتينجات قابلة للانصهار، ولكنها تفقد هذه الخاصية تماما بعد تسخينها وضغطها لأنها تتحول فى هذه الحالة إلى تركيب شبكى ثلاثى الأبعاد يجعل منها كتلة واحدة ويمنع تحرك جزيئاتها.

ويمكن بيان عملية الامتداد المرن فى حالة بوليمر البولى ستارين، فهذا البوليمر يتكون من ١٠,٠٠٠ وحدة مونومر (أى من جزيئات الستارين) ويبلغ

وزن البوليمر الجزيئي نحو مليون، وعند مط سلسلة البوليمر يصبح طولها نحو ٣ ميكرون، وإذا أوقفت عملية المط تعود سلسلة البوليمر إلى حالتها المتلفة ويصبح حجمها الحقيقي نحو $\frac{1}{10}$ طولها وهي ممدودة.

وعندما يحتوى البوليمر على سلاسل متفرعة، فإن انتظام هذه المجموعات المتفرعة من السلسلة أو عدم انتظامها يؤثر كثيرا على خواص البوليمر الناتج.

ومثال ذلك بوليمر البولى بروبيلين الذى يوجد على هيتين، تعرف أولاها باسم البولى بروبيلين منتظم التفرع، ويتميز بصلابته فى الظروف المعتادة وينصهر عند ١٦٥م. وتوجد مجموعات المثل فى هذا البوليمر على جانب واحد من السلسلة.

أما البولى بروبيلين غير منتظم التفرع، فتوجد فيه مجموعات المثل على جانبى السلسلة دون نظام محدد، ولذلك فهو بوليمر غير جامد ويشبه العجينة وليست له درجة انصهار محددة كما أنه غير هام من الناحية التجارية.

كذلك فى حالة البولى ستايرين، تمتد مجموعات الفينيل فى اتجاهات عشوائية حول السلسلة؛ ولذلك يوصف البوليمر بأنه بوليمر لا بلورى على حين يوصف البوليمر المنتظم بأنه بوليمر بلورى تعمل فيه أو فى أجزاء منه القوى الثانوية (قوى فان دورفال) على انتظام ترتيب السلاسل، ويصبح لمثل هذا البوليمر درجة انصهار محددة.

أما البوليمر اللابلورى فليست له درجة انصهار محددة، ولكن له درجة يلين عندها، وهى تعرف باسم درجة حرارة الانتقال الزجاجى [Tg] وهذه البوليمرات اللا بلورية تكون صلبة تحت هذه الدرجة، وعالية اللزوجة فوقها.

ولترتيب سلاسل البوليمر أهمية كبرى، فوجودها موازية بعضها لبعض على طول محور الألياف يسهل من عملية تدفقها ومرورها على هيئة خيوط من خلال ثقب مغزل دقيق.

المواد المضافة لللدائن والبوليمرات

هناك عدة مواد تتم إضافتها عادة لللدائن والبوليمرات لتحسين خواصها وزيادة متانتها ومقاومتها للاستعمال، ولجعلها أكثر قبولا عند عامة المستهلكين.

وأهم هذه المواد هي اللدائن، والمواد المالئة، والمواد الملونة أو الأصباغ التي تجعل اللدائن أكثر رونقا وجمالا.

أولا : اللدائن Plasticizers

اللدائن مواد تضاف إلى اللدائن لتحسين صفاتها وزيادة مرونتها، وهى تحول اللدائن من حالتها الصلبة إلى حالة لدنة، وبذلك تمنع تقصفها أو حدوث شروخ بسطوحها.

وأهم ما يميز هذه المواد اللدنة هى أن تكون لها القدرة على الاندماج بين سلاسل البوليمر، وأن يكون ضغطها البخارى منخفضا، أى أن تكون قليلة التطاير حتى تبقى فى داخل اللدائن ولا تتبخر منها بمرور الوقت.

وتتحقق هذه الشروط فى كثير من الإسترات أو الإثيرات الأليفاتية أو الأورماتية، ومن أمثلتها فثالات المثيل، وفثالات الإثيل، وفثالات البيوتيل، وثلاثي فنيل الفوسفات [فوسفات ثلاثي الفنيل]، وفوسفات ثلاثي الكريزيل، وكذلك بعض إسترات الأحماض الدهنية أو السلفوناميدات، وبعض إسترات الجليسرين خاصة تراهى أسيتين.

ولكل نوع من اللدائن مواد ملدنة خاصة تستعمل معها، وما قد يصلح منها للاستعمال مع بوليمر ما قد لا يصلح للاستخدام مع آخر والسبب فى ذلك هو مدى قدرة المادة الملدنة على الانتشار بين سلاسل البوليمر، ومن أمثلة ذلك أن بوليمرات أو لدائن السليولوز لا يصلح معها إلا الكافور كمادة ملدنة.

ثانيا : المواد المالئة Fillers

تضاف بعض المواد عادة إلى اللدائن فى أثناء تحضيرها أو فى أثناء عمليات تشكيلها، وهى تعرف عادة باسم المواد المالئة، وهى تؤدى إلى زيادة صلابة اللدائن

وزيادة متانتها وتؤدى كذلك إلى زيادة وزنها . يضاف إلى ذلك أن هذه المواد المألثة ترفع من قدرة اللدائن على مقاومة تأثير الحرارة، ومقاومة الصدمات، وتزيد من قدرتها على مقاومة الاحتكاك والبرى .

وقد تكون هذه المواد المألثة على هيئة مساحيق ناعمة، مثل الرمل الناعم الخالى من أكاسيد الحديد، أو مثل مسحوق الخشب أو الزجاج، أو مثل المايكا أو الأسبستوس . وقد تضاف هذه المواد المألثة على هيئة ألياف، مثل ألياف الزجاج وبعض السليكات، أو مثل ألياف السيلولوز أو النايلون أو البولى إستر .

كذلك تستعمل بعض الأكاسيد كمواد مألثة فى بعض الأحيان، مثل أكسيد الزنك، أو أكسيد الألومنيوم (الألومينا)، وقد تستعمل بعض الأملاح أحيانا مثل كربونات الباريوم لزيادة وزن اللدائن .

وهناك مواد أخرى ذات صفات خاصة يمكن استعمالها كمواد مألثة فى بعض اللدائن، مثل أملاح الرصاص أو أملاح القصدير التى تساعد على تثبيت البوليمر، وكذلك أملاح الكادميوم وغيرها من الأملاح مثل كربونات الرصاص القاعدية التى تضاف إلى بولى كلوريد الفايثيل للمساعدة على تثبيته ومقاومته للعوامل الجوية وغيرها .

كذلك قد تضاف إلى بعض اللدائن مواد خاصة تساعد على زيادة مقاومتها للحريق مثل أكسيد الأنثيمون (ثلاثى أكسيد الأنثيمون) أو أوكسيد كلوريد الأنثيمون .

ثالثا : المواد الملونة والأصباغ

هناك عدد قليل من اللدائن يميل لونها إلى الصفرة أو إلى اللون البنى، ولكن أغلب اللدائن المعروفة تنصف بأنها شفافة وعديمة اللون، ويشبه بعضها الزجاج .

واللدائن بلونها الطبيعى هذا قد لا تناسب كل الأذواق، فأغلب الناس يختارون أدواتهم من الأسواق على أساس الألوان التى يحبونها وتناسب أذواقهم .

ونظرا لتنوع التركيب الكيميائي للدائن، فإنه يصعب اختيار مواد ملونة بعينها تصلح لتلوين وصباغة كل أنواعها، ولكن كل نوع من هذه اللدائن يتطلب استعمال مواد ملونة خاصة به وقد لا تصلح لغيره.

وأهم الصفات التى يلزم توافرها فى المادة الملونة أن تكون عديمة التأثير بالضوء أو بالعوامل الجوية، وألا تغير لون الأدوات التى تلون بها بمرور الوقت وتصبح باهتة. كذلك يجب أن تتصف المادة الملونة بقدرتها على الانتشار فى مادة البوليمر حتى يتوزع اللون فى الأدوات المصنعة منه توزيعا متناسقا، وأن تكون لها قدرة كافية على التغطية.

وهناك عامل آخر يجب أن يتوافر فى المادة الملونة، وهو أن تكون هذه المادة ثابتة للحرارة ولا يحدث أى تغير فى لونها عند درجة الحرارة المستخدمة فى تشكيل البوليمر، وأن تكون غير قابلة للذوبان، وبخاصة عند استخدامها فى تصنيع بعض الأدوات التى تستعمل فى حفظ الطعام أو الشراب، أو عند استخدامها فى صنع أدوات المائدة.

وتتعدد الطرق المستخدمة فى تلوين اللدائن، فقد تخلط المادة الملونة مع عجينة البوليمر أو مع البوليمر الجاف، ثم تطحن جيدا فى طاحونة تعمل بكرات الصلب أو الصينى، حتى يمكن الحصول على خليط ناعم متجانس الألوان.

كذلك يمكن إجراء عملية التلوين فى المحلول أو فى معلق، وتذاب المادة الملونة فى هذه الحالة فى مذيب مناسب، وتستخدم هذه الطريقة فى تلوين وصباغة الفسكوز.

وفى بعض الحالات يمكن صباغة اللدائن بغمرها فى محلول المادة الملونة، ولكن هذه الطريقة لا تصلح إلا فى الحالات التى يكون فيها البوليمر قادرا على الارتباط بجزيئات المادة الملونة المستخدمة. وتصلح هذه الطريقة فى صباغة بوليمرات البولى أميد والبولى إستر.

والمواد الملونة التى تستعمل فى تلوين اللدائن متعددة الأنواع، فهى قد تكون عبارة عن مركبات غير عضوية من نوع يعرف باسم «الخضاب» «Pigments» مثل

كبريتيد الكادميوم الذى يعطى لونا يتراوح بين الأصفر والبرتقالى ، أو بعض أكاسيد الحديد التى تعطى لونا أصفر أو أحمر ضاربا إلى البنى .

كذلك يمكن استخدام بعض الأصباغ العضوية التى تذوب إلى حد ما فى البوليمر ، ولا بد أن يؤخذ فى الاعتبار أن تكون هذه الأصباغ ثابتة حراريا ، أى لا تتغير بالحرارة ، وفى حالة بوليمر مثل البولى ستايرين يتم تشكيله فى درجة حرارة تزيد على ٢٠٠م ، ولهذا يجب أن تكون المادة الملونة المستخدمة ثابتة عند هذه الدرجة ولا يتغير لونها .

كذلك يجب مراعاة ثبات المادة الملونة تجاه بعض المواد الكيميائية التى يحتوى عليها البوليمر ، ومثال ذلك تلوين لدائن الأكريلات فى أثناء عملية البلمرة ، وذلك بإضافة المادة الملونة ، أى الأصباغ ، على هيئة محلول فى الكحول البزيلي ، وعادة ما تستعمل بعض فوق الأكاسيد كمواد بادئة لتفاعل بلمرة الأكريلات ، ولذلك يجب أن تكون هذه الأصباغ ثابتة تماما تجاه فوق الأكاسيد المستعملة .

الفصل الثاني

لدائن من أصل طبيعي



أولا - السليولوز

التتروسليولوز

أستات السليولوز

لدائن السليولوز

خيوط السليولوز

حرير التتروسليولوز - حرير الكوبرامنيوم

الفسكوز - الرايون - حرير الأستات

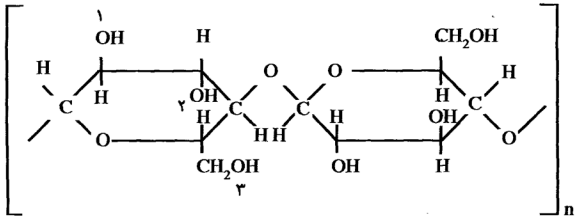
ثانيا - لدائن الكييزين

لدائن من أصل طبيعي

يعتمد هذا النوع من اللدائن على بعض المواد الموجودة طبيعياً مثل ألياف السيلولوز الطبيعية التي توجد في الخشب وفي سيقان النباتات وفي ألياف القطن، أو على مادة الكيزين التي تفصل من اللبن بتأثير المنفحة أو بعض الأحماض المخففة.

أولاً: السيلولوز

تتكون ألياف السيلولوز من جزيئات كبيرة تتحد فيها جزيئات سكر الجلوكوز معا مكونة سلسلة طويلة قد تصل فيها عدد وحدات الجلوكوز إلى نحو ٣٠٠٠ وحدة، وتوصف بالصيغة الكيميائية العامة $[C_6H_{10}O_5]_n$ ، أو بالصيغة التركيبية التالية.



جزء السيلولوز

والخامة الطبيعية المستخدمة في صنع لدائن السيلولوز هي زغب القطن، وهي القطعة الثانية من نبات القطن بعد قطف الألياف الطويلة المستخدمة في النسيج، ويمكن استعمالها مباشرة أو بعد تبييضها إذا كانت هناك حاجة لذلك.

ويمكن كذلك استخدام ألياف السيلولوز الناتجة من الخشب، ويستخدم لهذا الغرض خشب الحور أو الصنوبر أو خشب البتولا، وتقطع جذوع الشجر إلى أطوال قصيرة من ١ - ٢ متر، ويزال اللحاء أولاً، ثم تغسل بالماء ويعاد تقطيعها إلى شرائح صغيرة.

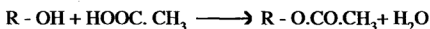
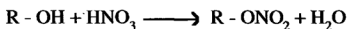
وتعامل هذه الشرائح بعد ذلك ببعض المواد الكيميائية التى تؤثر فى اللجنين ولا تؤثر فى السليولوز، فطبخ مع بيكربيتيت الصوديوم بواسطة البخار تحت الضغط فى غلايات من الصلب الذى لا يصدأ، ويساعد ذلك على إذابة بعض الهيميسليولوز واللجنين الذى يمثل نحو ٢٥٪ من وزن الخشب.

ويفضل السليولوز ويغسل بالماء، ثم يعامل بغاز الكلور أو بهيوكلوريت الكالسيوم لإزالة ما به من مواد ملونة وتبييضه.

وهناك طريقة أخرى لتحضير السليولوز تغلى فيها شرائح الخشب مع محلول كبريتيت الصوديوم فى وجود هيدروكسيد الصوديوم. كذلك هناك طريقة حديثة تعرف باسم الطريقة المستمرة، تكون فيها أوعية التفاعل على هيئة أنابيب ضخمة يزيد قطرها على المتر، ويصل طولها إلى نحو ١٠ أمتار. وتشحن هذه الأنابيب من أحد أطرافها بشرائح الخشب والمحاليل اللازمة، ويخرج السليولوز من طرفها الآخر، وتعطى هذه الطريقة نحو ٣٠٠ طن من السليولوز كل ٢٤ ساعة.

وأهم مركبات السليولوز المستخدمة فى تحضير اللدائن والألياف الصناعية هى السليولوز نفسه، ولكن نظرا لأن أليافه غير مرنة، فيتم معاملتها بطرق خاصة كما فى صناعة الفسكوز وخيوط الرايون. وأهم من السليولوز نفسه بعض الإسترات التى تخضر منه مثل التروسليولوز وأستات السليولوز وغيرها، وكذلك بعض الإثيرات المشتقة منه مثل إثيل السليولوز أو بنزيل السليولوز.

ويحصل على الإسترات عادة بتفاعل السليولوز مع الأحماض، حيث تحل مجموعة الحمض محل ذرة الهيدروجين فى مجموعات الهيدروكسيل المرقمة ١، ٢، ٣ فى جزئ السليولوز فى الشكل السابق، وفى حالة التروسليولوز تحل مجموعة الترو محل ذرات الهيدروجين فى هذه المجموعات، وفى حالة أستات السليولوز تحل مجموعة الأستات محل مجموعة الهيدروكسيل.



وعندما تسرى هذه التفاعلات حتى نهايتها يتكون ثلاثى نترات السليولوز وثلاثى أسيتات السليولوز، نتيجة لتفاعل مجموعات الهيدروكسيل الثلاث الموجودة بجزء السليولوز، ويمكن ضبط معدل التفاعل لتقليل عدد مجموعات الترو أو الأسيتات التى تدخل فى جزء السليولوز.

أما فى حالة إثيرات السليولوز فتحل إحدى مجموعات الألكيل محل ذرة الهيدروجين فى مجموعات الهيدروكسيل كما فى حالة بنزىل السليولوز حيث [R] فى هذه الأمثلة تمثل جزء السليولوز.



التروسليولوز Nitrocellulose

يحضر التروسليولوز بمعاملة ألياف السليولوز النقية بخليط من حمض التريك وبعض الماء فى وجود حمض الكبريتيك.

وتعد النسبة بين حمض الكبريتيك والماء على درجة كبيرة من الأهمية، وذلك للتحكم فى درجة «النيترة» «Nitration»، أى للتحكم فى عدد مجموعات الترو التى تدخل فى جزء السليولوز، والتى تتحكم فى خواص التروسليولوز الناتج. ويعبر عن درجة النيترة عادة بنسبة التروجين فى التروسليولوز المتكون، فكلما زاد عدد مجموعات الترو فى جزء السليولوز، زادت به نسبة التروجين.

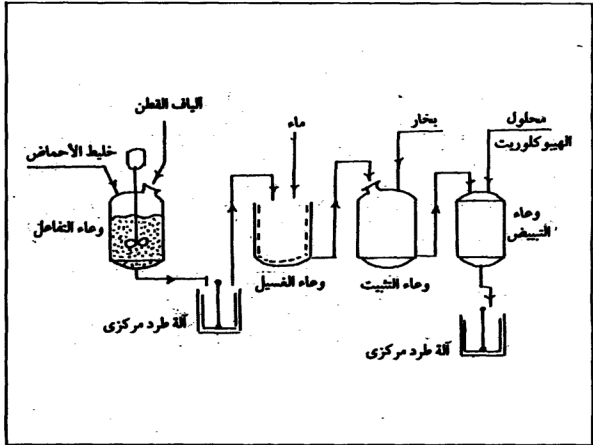
وكانت عملية النيترة تتم فيما مضى بمزج ألياف السليولوز مع خليط الأحماض فى أوعية خاصة، ثم يضاف الماء إلى خليط التفاعل بعد انتهاء النيترة، ولكن هذه الطريقة كانت تؤدى إلى تخفيف الحمض المتبقى فى نهاية التفاعل، وتجعل عملية تركيزه لإعادة استخدامه فى عمليات تالية، على درجة عالية من الصعوبة.

وقد استبدلت هذه الطريقة بأخرى أفضل منها، يتم فيها تصفية الأحماض أولاً من خليط التفاعل، ثم يضاف الماء بعد ذلك إلى التروسليولوز الناتج.

وتتضمن الطريقة الحديثة وضع ألياف القطن فى أوعية من الصلب الذى لا يصدأ، ثم يضاف إليه خليط النيترة الذى يتكون من حمض التريك والكبريتيك

المركزين، ثم يقلب مخلوط التفاعل مدة من الزمن. وعند نهاية عملية النيترة، يدفع الخليط إلى آلة للطرد المركزي تدار أولاً ببطء للتخلص من خليط الأحماض الذي يفصل لإعادة استخدامه، ثم تدار بعد ذلك بسرعة أكبر لطرد ما تبقى من هذه الأحماض عالقا بألياف التروسليولوز الذي مازال يشبه ألياف القطن الأصلية في شكلها العام.

وتنتقل بعد ذلك ألياف التروسليولوز من آلة الطرد المركزي إلى وعاء مبطن من الداخل لحماية سطحه الداخلي من التآكل بواسطة الأحماض، ويضاف إليه الماء لتخفيف بقايا هذه الأحماض وغسل الألياف.



إنتاج التروسليولوز من ألياف القطن

وعندما يتجمع بوعاء الغسيل قدر مناسب من التروسليولوز يصل إلى واحد طن مثلاً، يسحب ما به من ماء، وتضاف إليه كمية أخرى من الماء لإزالة ما تبقى

من أحماض فى ألياف التروسليولوز، ثم تدفع الألياف إلى وعاء خاص يعرف باسم وعاء الثبيت «Stabilizer»، يتم فيه معاملة الألياف بالبخار.

والهدف من عملية الثبيت هو إزالة بعض مجموعات حمض الكبريتيك التى تكون قد اتحدت بمجموعات الهيدروكسيل الموجودة بجزء السليولوز، وتبلغ نسبة هذه المجموعات فى المعتاد نحو ١٪ من وزن التروسليولوز، وإذا تركت هذه المجموعات فى جزيئات التروسليولوز، فإنها تقلل من ثباته تجاه الحرارة، وتقل نسبة مجموعات الكبريتات فى الألياف بعد هذه العملية لتصل إلى نحو ١, ٠٪ من وزن التروسليولوز.

وتدفع ألياف التروسليولوز بعد ذلك إلى وعاء التبييض، ويتم ذلك عادة باستخدام محلول الهيبوكلوريت، ثم ترشح الألياف فى نهاية هذه العملية على آلة الطرد المركزى.

والتروسليولوز الناتج من عملية النيرة يكون على هيئة كتلة ليفية بيضاء اللون، بها نسبة صغيرة من الرطوبة ويمكن نقلها وتناولها دون خطر يذكر.

ويذوب التروسليولوز فى المذيبات العضوية، وتحمض منه محاليل ذات لزوجة منخفضة وسهلة السريان تستخدم فى صنع اللاكيهات والدوكو، كما تحضر منه محاليل عالية اللزوجة تستخدم فى صنع الأغشية الرقيقة والأفلام.

وتعتمد لزوجة هذه المحاليل على نوع المذيب المستخدم، وعلى درجة الحرارة، وعلى حجم حبيبات التروسليولوز. وتقدر لزوجة هذه المحاليل بعدد الثوانى اللازمة لمرور حجم معين من المحلول خلال فتحة عيارية، أو بعدد الثوانى التى تستغرقها كرة من الصلب قطرها ٢ ملمتر للسقوط خلال عمود من المحلول ارتفاعه ٢٥ سم فى مخبر قياسى.

وتحتوى النترات الثلاثية للنتروسليولوز على ١٤٪ نتروجين، وهى لا تستعمل فى صنع اللدائن أو اللاكيهات، لأنها شديدة الانفجار، ولهذا فهى تستخدم فى صنع المتفجرات. أما التروسليولوز المحتوى على ٨, ١٠٪ نتروجين فهو يستخدم فى صنع السليولويد، وهو يذوب فى الكحول. والتروسليولوز

المعروف باسم «قطن الكلوديون» يحتوى على نحو ١١,٩ - ١٢,٢٪ نetroجين وهو يذوب فى خليط من الكحول والإثير، ويستعمل فى صنع اللدائن.

أستيات السليولوز Cellulose Acetate

تشبه أستيات السليولوز التروسليولوز فى تركيبها العام، ولكن فى هذه الحالة تحمل مجموعات الأستيات محل ذرات الهيدروجين فى مجموعات الهيدروكسيل الموجودة بجزء السليولوز.

وهناك طريقتان لتحضير أستيات السليولوز، تتضمن الأولى منهما أستلة السليولوز فى وجود حافز للتفاعل، وباستخدام مذيب يسمح بذوبان أستيات السليولوز الناتجة. أما الطريقة الثانية فهى تتضمن إجراء عملية الأستلة دون مذيب، وهى تسمح ببقاء ألياف السليولوز كما هى محتفظة بشكلها الاصلى دون تغيير ظاهرى.

والطريقة المستخدمة حديثا هى طريقة المذيب، وتعامل فيها ألياف القطن بخليط من حمض الخليك الثلجى (حمض أستيك) وأنهدريد الخليك، فى وجود حمض الكبريتيك المركز الذى يعمل حافزا لتفاعل الأستلة، وفى وجود كلوريد المثيلين كمذيب.

وتفاعل الأستلة تفاعل طارد للحرارة، ولذلك يجب إجراؤه عند درجة الصفر تقريبا مع تقليب خليط التفاعل جيدا؛ لأن درجة الحرارة العالية تسبب فى تحلل جزيئات السليولوز نفسها مما يؤثر على حصيله التفاعل.

ويتهى تفاعل الأستلة عندما تختفى ألياف القطن وتذوب تماما فى خليط التفاعل الذى يتحول إلى سائل شرايى القوام.

ويتم التخلص من الأحماض الزائدة بإضافة الماء على دفعات مع التقليب الجيد، ثم بالمعادلة بالقلويات، ويترك الناتج جانبا لمدة تصل إلى نحو ٧٢ ساعة،

والغرض من ذلك هو إعطاء الفرصة لأسيتات السليولوز كى تفقد جزءا من مجموعات الأسيتات عن طريق عملية التحلل المائى .

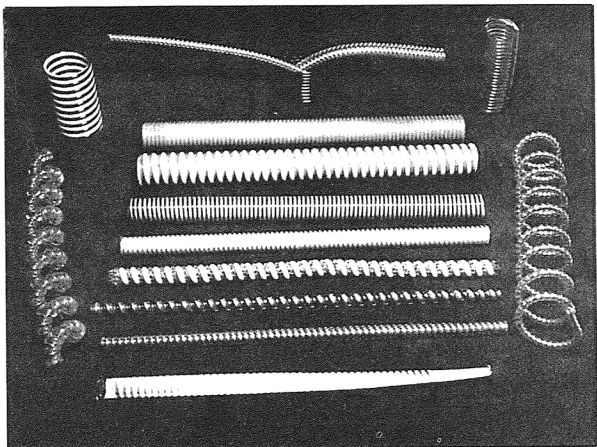
وعند إضافة زيادة من الماء فى نهاية هذه المدة، تترسب أسيتات السليولوز على هيئة راسب أبيض يتكون من خليط من الألياف القصيرة، وبعض المسحوق، ويغسل هذا الراسب بالماء للتخلص من الأحماض، ويجفف عند درجة حرارة متوسطة .

وأسيتات السليولوز الناتجة بهذه الطريقة سهلة الذوبان فى الأسيتون؛ ولهذا تعرف باسم «أسيتات الأسيتون»، وهى تحتوى على نحو ٥٤٪ بالوزن من مجموعات الأسيتات .

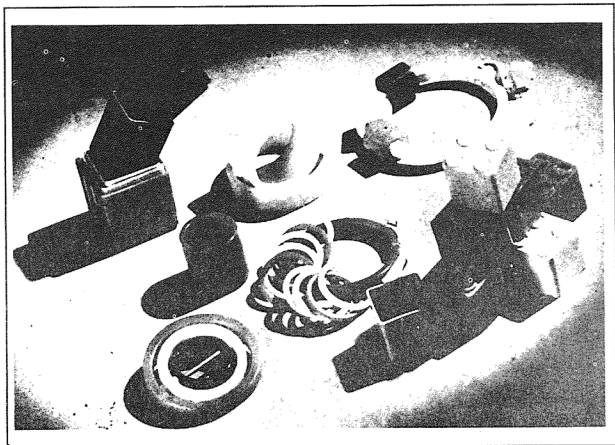
أما الطريقة التى لا يستخدم فيها المذيب، فهى تؤدى إلى أستلة السليولوز دون أن يذوب، ولذلك لا يشاهد تغير ظاهرى فى ألياف السليولوز رغم تحوله إلى مشتق الأسيتات . وتعرف أسيتات السليولوز الناتجة بهذه الطريقة باسم «الأسيتات اللبيفة»، وتدخل فيها مجموعات الأسيتات على مجموعات الهيدروكسيل الثلاث الموجودة بجزء السليولوز، ولهذا تعرف أيضا باسم «الأسيتات الثلاثية» «Triacetate»، وهى تحتوى على نحو ٦٢,٥٪ بالوزن من مجموعات الأسيتات، ولا تذوب فى الأسيتون .

وهناك أنواع أخرى من مشتقات السليولوز، منها بروبيونات وبيوتيرات السليولوز، وهى تحضر بطرق مماثلة لتحضير الأسيتات .

كذلك هناك بعض إثيرات السليولوز مثل إيثيل السليولوز وبنزيل السليولوز، وهى تحضر بتفاعل السليولوز مع الكحول فى وجود مادة ماصة للماء، وفى حالة إيثيل السليولوز يحتوى الجزء على مجموعتين أو ثلاث مجموعات من مجموعات الإيثوكسيل $[C_2H_5O]$ بالنسبة لكل وحدة من وحدات الجلوكوز فى جزء السليولوز .



مشغولات مختلفة مصنعة من لدائن أسيتات بيوتيرات السليولوز. وهي لدائن أكثر مقاومة لفعل الماء من أسيتات السليولوز وأكثر منها احتمالا



بعض المكعبات ولعب الأطفال زاهية الألوان المصنعة من لدائن أسيتات السليولوز

لدائن السليولوز

تستعمل فى تحضير لدائن السليولوز إما محاليل مخففة من إسترات السليولوز وإما كتل تشبه العجينة فى قوامها .

وتستعمل المحاليل فى صنع الأفلام الرقيقة والأغشية ، أما الكتل فتضغط إلى كتل صلبة يمكن أن تقطع منها ألواح متغايرة السمك ، أو تقطع إلى شرائح صغيرة يمكن أن تتحول بالحقن إلى قضبان أو أنابيب أو ألواح .

وتحتوى لدائن التروسليولوز على قليل من الكافور الذى يعمل كمادة ملدنة ويساعد اللدائن على الاحتفاظ بمرونتها ، أما لدائن أسيتات السليولوز فتصلح لها أنواع متعددة من المواد التى تساعد على الاحتفاظ بمرونتها ، ومن أمثلتها فئالات المثلل .

وتنتج بروبونات السليولوز على هيئة أقراص تستعمل فى صنع كثير من اللدائن ، وهى تقاوم التآكل بواسطة الأحبار ، ولهذا تصنع منها أقلام الحبر . كذلك تصنع منها بعض آلات التليفون وشناير النظارات ، والنظارات الواقية للعيون وغيرها .

أما إثيرات السليولوز فهى تستعمل كمواد مغلفة فى صناعة النسيج وفى صناعة الورق ، كما تستعمل كعوامل استحلاب وتدخل فى مستحضرات التجميل . وتتميز لدائن إثيرات السليولوز بأنها مرنة ومتينة ، ولهذا تستخدم فى عزل أسلاك الكهرباء ، وتصنع منها بعض المواد اللاصقة ، ويمكن إضافتها إلى بعض أنواع اللدائن الأخرى ، كما تتميز بأنها تختلط جيدا مع بعض الراتينجات الأخرى وبعض الشموع والزيوت ، وتقبل أنواعا متعددة من الملدنات ، وهى لا تتأثر بالقواعد أو بالأحماض المخففة .

خيوط السليولوز

يتمتع الحرير دون سائر ألياف النسيج بمنزلة عالية عند أغلب الناس ، وقد ظل استعمال الملابس الحريرية مقصورا على الأثرياء مدة طويلة من الزمان ، حتى أمكن إنتاج ما عرف باسم الحرير الصناعى من السليولوز .

حرير التروسيلولوز

فى عام ١٨٤١ عرف أن السليولوز يتفاعل مع حمض التريك ليعطى مادة مفرقة عرفت باسم قطن البارود. ثم عرف فيما بعد أن هذا التفاعل يعطى كذلك مواد أخرى سهلة الذوبان فى الكحول والإثير.

وقد استفاد من هذه التجارب رجل يدعى «الكونت دى شاردونيه» Conte H. de Chardonnet وكان أول من ابتكر طريقة لصنع خيوط أو ألياف صناعية من السليولوز.

وقد استخدم «شاردونيه» فى تجاربه محلول التروسيلولوز فى خليط من الكحول والإثير، وهو ما يعرف باسم «الكلوديون»، وقام بإمرار هذا المحلول خلال ثقب دقيقة فتحولت المادة الخارجة من الثقب إلى خيوط رفيعة فور تبخر المذيب. وقد سجل «شاردونيه» هذه الطريقة مع آخر فى إنجلترا عام ١٨٨٥.

وقد استخدمت هذه الخيوط فيما بعد فى صنع أقمشة ذات سطح لامع يشبه الحرير، وعرفت فيما بعد باسم الحرير الصناعى، وعرضت بعض الملابس المصنوعة من هذه الألياف الجديدة فى معرض فى باريس عام ١٨٨٩، وأثارت إعجاب الجميع، وخاصة السيدات، وتهافت الناس على شرائها فترة ما، ثم توقف استعمالها بعد ذلك بسبب قابليتها للاشتعال.

حرير الكوبرانيوم

فى عام ١٨٩٠ ابتكرت طريقة أخرى لصنع خيوط من السليولوز، وذلك بإذابة السليولوز فى محلول من كبريتات النحاس والنشادر، وهو محلول عرف باسم محلول الكوبرانيوم.

وعند دفع هذا المحلول المحتوى على السليولوز خلال مغزل دقيق الثقب إلى حمام من حمض الكبريتيك تكونت خيوط لامعة عرفت باسم حرير الكوبرانيوم، وكان من المعتقد أنه أفضل من حرير التروسيلولوز، وبخاصة أنه لم

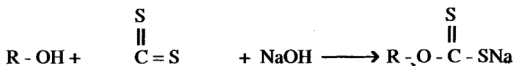
تكن هناك حاجة إلى نيطرة السليولوز بخليط الأحماض، وهى عملية مكلفة ومتعددة الخطوات.

وقد تبين فيما بعد أن خيوط حرير الكوبرامنيوم لم تكن لها مرونة كافية ويصعب نسجها، ولهذا تم الاستغناء عنها.

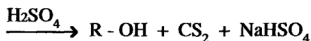
الفسكور Viscose

فى عام ١٨٩٢ اكتشف كل من «كروس و بيفان» «Cross and Bevan» فى إنجلترا، أن السليولوز يذوب فى ثانى كبريتيد الكربون وفى وجود هيدروكسيد الصوديوم مكونا ما يعرف باسم «زائنات السليولوز»، وأنه يترسب مرة أخرى عند معاملته بالحمض.

وقد استخدم محلول الزائنات فى إنتاج خيوط رفيعة، وذلك بدفعه خلال مغزل دقيق الثقوب، واستقبال الخيوط فى حمام من حمض الكبريتيك فتتجمد فى الحال معطية خيوطا لامعة عرفت باسم حرير الفسكور



زائنات السليولوز ثانى كبريتيد الكربون سليولوز



خيوط الفسكور

وتستخدم هذه الطريقة حاليا فى إنتاج الحرير الصناعى، وهى تتم بنقع شرائح أو ألواح السليولوز فى محلول هيدروكسيد الصوديوم لمدة طويلة قد تزيد على أربع ساعات، ثم تصفى الشرائح من السائل القلوى. والهدف من هذه العملية هو التقليل من الوزن الجزيئى للسليولوز إلى حد ما.

وتعامل الشرائح الناتجة من هذه الخطوة بعد ذلك بشانى كبريتيد الكربون فى أحواض خاصة لتكوين زائنات السليولوز التى تبدو على هيئة محلول يرتقالى اللون

كربيه الرائحة. وتتخذ فى هذه العملية عدة احتياطات لأن ثانى كبريتيد الكربون سائل سريع التطاير وسريع الاشتعال وأبخرته سامة التأثير.

ويدفع محلول زائحات السليولوز بعد ذلك خلال مغازل دقيقة الثقوب، وتغرر الشعيرات الناتجة فى محلول حمض الكبريتيك، فتتحول إلى خيوط تخضع بعد ذلك لعمليات غسيل وتبييض وسحب، إلى غير ذلك من العمليات اللازمة لتحضير الخيوط للنسيج.

وتتكون فى هذه الطريقة خيوط من السليولوز فقط، وهى تؤدى إلى اختزال متوسط حجم جزيئات السليولوز وتقصيرها.

وبالرغم من أن حرير الفسكوز الناتج بهذه الطريقة حرير ناعم الملمس ولا مع السطح، إلا أنه لا يبعث على الدفء، ولذلك لم يكن يصلح لصناعة الملابس العادية التى يلبسها الناس كل يوم.

الرايون Rayon

تم التغلب على العيب سابق الذكر لخيوط الفسكوز، باستخدام طريقة جديدة اكتشفها رجل فرنسى يدعى «جودارد» ١٩١٣.

وتتلخص هذه الطريقة فى قص خيوط الفسكوز الطويلة، إلى أطوال قصيرة عرفت باسم «Staple Fibres»، ثم تجمع هذه الأطوال القصيرة ويعاد غزلها بنفس الطريقة المتبعة فى غزل القطن والصوف.

وقد أدت هذه الطريقة إلى إنتاج خيوط أكثر متانة وأكثر سمكا، وعرفت هذه الخيوط والنسيج الناتج منها باسم الرايون، وهو الحرير الصناعى الذى نعرفه ونستخدمه اليوم.

وقد بدأ إنتاج الرايون عام ١٩٣٤، وصنعت منه كثير من المنسوجات واستخدم فى صنع القروشات وفى صناعة الإطارات على هيئة «التيلة» التى تتوسط طبقات المطاط.

وقد استخدم الفسكوز على هيئة محلول فى بعض المذيبات الخاصة، واستعمل فى صنع أنواع من الطلاء بعد إضافة مادة ملونة، كما استعمل أحيانا على هيئة خليط مع بعض إثيرات السليولوز فى عمليات الطلاء.

كذلك استخدم الفسكوز فى صنع أغشية رقيقة شفافة عرفت باسم السيلوفان «Cellophane» وذلك بدفع محلول الزانثات خلال فتحة ضيقة بدلا من خلال مغزل. واستعمل السيلوفان فى صنع الأفلام وفى تغليف الأغذية وغيرها من المنتجات باعتباره مانعا للرطوبة.

حرير الأسيتات

حضر حرير الأسيتات أول مرة عام ١٩١٨ بواسطة الأخوين «درايفوس». ويصنع حرير الأسيتات من «أسيتات الأسيتون» وذلك بعد إذابتها فى الأسيتون، ثم دفع المحلول الناتج من خلال مغزل دقيق الثقوب وتعرض الشعيرات الناتجة إلى تيار دافئ من الهواء لتبخير المذيب الذى يعاد استخدامه.

ويمكن استخدام الأسيتات الثلاثية بعد تحليلها جزئيا بواسطة حمض الكبريتيك، ثم إذابتها بعد ذلك فى الأسيتون. كذلك استخدمت الأسيتات الثلاثية كما هى بعد إذابتها فى مذيب مناسب مثل كلوريد الميثيلين، ثم تنتج منها خيوط رفيعة بنفس الأسلوب السابق.

ويتميز حرير الأسيتات بنعومة الحرير الطبيعى وبسطحه اللامع، وبقابليته الضئيلة لامتصاص الماء، وكذلك بعدم تقبله للأصباغ، وهذه الأخيرة تعد إحدى ميزاته الهامة. ومع ذلك فهو سريع التأثير بالمحاليل القلوية، ويذوب إلى حد ما فى المذيبات العضوية المستخدمة فى عمليات التنظيف الجاف.

ثانيا: لدائن الكيزين Casein Plastics

يوجد الكيزين فى اللبن على هيئة معلق غروانى متحدا مع الكالسيوم، والكيزين عبارة عن بروتين يتكون جزيؤه من عديد من وحدات الأحماض الأمينية، وهو يتكون من ستة عناصر هى الكربون والهيدروجين والأكسجين والتروجين، والكبريت والفسفور.

وتسمى لدائن الكيزين إلى مجموعة اللدائن التى من أصل طبيعى، ويفصل الكيزين من اللبن بواسطة بعض المواد التى تساعد على تخثره مثل المنفحة أو بعض الأحماض، مثل حمض الهيدروكلوريك، ويتم ذلك عادة عند درجة حرارة ٦٥° مشوية، ثم يفصل الكيزين عن شرش اللبن ويغسل بالماء الدافئ ويجفف بالهواء الساخن.

وقد بدأت صناعة لدائن الكيزين عام ١٩٠٠ فى كل من فرنسا وألمانيا
ويتم تصنيع لدائن الكيزين على عدة خطوات أهمها:

- ١ - طحن الكيزين وغربلته
- ٢ - خلطه مع الأصباغ والمواد المائلة
- ٣ - تشكيل الخليط الناتج بالضغط أو الحقن
- ٤ - المعاملة بالفورمالين
- ٥ - التجفيف والتلميع

وتبدأ عملية التصنيع بوضع الكيزين فى عجان خاص يشبه العجان المستعمل
فى عجن الخبز، وتضاف إليه المادة المائلة، ويدار القلاب نحو ٢٠ دقيقة لإتمام
خلط الكيزين بالمادة المائلة. وعادة ما يضاف الصبغ المطلوب مع الماء، الذى يضاف
إلى الخليط السابق على دفعات، ثم يدار القلاب مدة من الزمن لإتمام تجانس
الحبيبات الناتجة، وتتراوح كمية الماء المضافة بين ١٢ - ٢٠ لترا لكل ٦٠ كيلوجراما
من الكيزين.

والخليط الناتج فى نهاية هذه العملية عبارة عن حبيبات رطبة يتماسك بعضها
مع بعض عند ضغطها باليد، ولا تكون على هيئة عجينة.

ويمكن تشكيل هذا الخليط بالضغط على الساخن أو بالحقن، ويمكن ضغطه
على هيئة قضبان سمكها نحو ٥ ملليمترات، وقطع هذه القضبان بعد ذلك إلى
خرز لا يزيد طوله كذلك على ٥ ملليمترات، ويمكن ضغط هذا الخرز مع الخليط
الناتج مرة أخرى، وتستعمل هذه الطريقة لإنتاج مواد متعددة الألوان.

أما المادة المراد صنع شرائح منها، فتضغط أولا على هيئة شريط عرضه نحو
ثلاثة سنتيمترات، وسمكه نحو ١,٥ من السنتيمترات، ثم يقطع هذا الشريط إلى
أطوال تتراوح بين ١٥ - ٢٠ سنتيمترا، وتجمع معا ليعاد ضغطها على هيئة
شرائح.

وحتى هذه المرحلة لا يزال الكيزين لدنا حراريا ويمكن إعادة تشكيله
بالضغط والحرارة، ولكنه يتحول إلى مادة صلبة لا تقبل الانصهار عند معاملته
بالفورمالدهيد.

ويتم ذلك عادة بتعريض الكيزين إلى فورمالين لا يزيد تركيزه على ٥٪، عند درجة حرارة نحو ٢٥م، وتحتاج هذه العملية إلى وقت طويل قد يصل إلى أيام أو إلى شهور تبعاً لسمك شرائح الكيزين المستخدمة.

وبعد انتهاء عملية التصلب، تنقل الشرائح إلى فرن تجفيف خاص لخفض درجة حرارة رطوبتها إلى نحو ١٠٪ وذلك بإمرار تيار من الهواء الساخن عليها لا تزيد درجة حرارته على ٣٥م.

وفي كثير من الأحيان تنكمش هذه الشرائح أو تتبجح ويتغير شكلها بعد هذه الخطوة، ويعاد تصحيح شكلها بالضغط عند درجة حرارة ٨٠ مئوية بضغط مقداره نحو ٢٥٠ رطل على البوصة المربعة. كذلك يمكن تعديل استقامة القضبان بتليينها بالماء الساخن ثم وضعها في قالب من الخشب وتركها لتبرد. ويمكن تلميع الشرائح لإعطاء سطوحها لمعة خاصة.

وقد استخدمت لدائن الكيزين في صنع بعض الزراير وإبر التريكو وبعض لعب الأطفال وغيرها.

الفصل الثالث

الدائن المخلقة



أولاً - لدائن وبوليمرات مخلقة بطريق البلمرة

البولى إيثيلين - البولى بروبيلين - بوليمرات الفايثيل

بولى كلوريد الفايثيل - بولى كلوريد

الفاينيلدين - بولى أسيتات الفايثيل -

بوليمرات الأسيتال

البولى ستايرين

بوليمر ستايرين أكريلونتريل SAN

بوليمر أكريلونتريل ستايرين بيوتاديين ABS

البوليمرات الكلورية (التفلون)

بولى فلوريد الفايثيل .

بولى فلوريد الفايثيلدين

بولى تترافلورو إيثيلين (التفلون) .

بولى ميثيل ميتاكريلات

بولى أكريلونتريل

خيوط البولى أكريلونتريل

ألياف الكربون من خيوط بولى أكريلونتريل

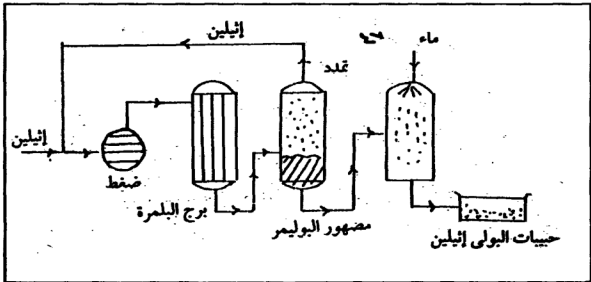
لدائن مخلقة بالبلمرة

البولى إيثيلين Polyethylene

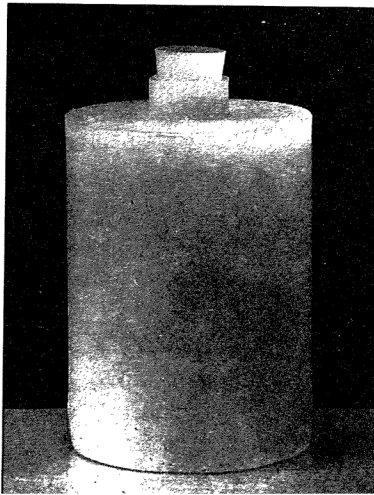
يتكون بوليمر البولى إيثيلين ببلمرة غاز الإيثيلين الذى يحصل عليه من عمليات التكسير الحرارى للبترول، وذلك بتعريض الغاز إلى ضغط مرتفع يصل إلى نحو ٢٠٠٠ جو فى وجود عامل مؤكسد مثل أكسجين الهواء أو أحد فوق الأكاسيد.

وتحدث البلمرة عند نحو ٢٠٠م، ويكون البوليمر فى هذه الحالة على هيئة سلسلة طويلة تتابع فيها ذرات الكربون، ويصل وزن البوليمر الجزيئى فى بعض الحالات إلى ٣٠,٠٠٠.

وتجرى العملية صناعيا بضغط الغاز فى خزان خاص ثم يدفع إلى برج البلمرة أو التفاعل، ويرش البادئ الذى قد يكون فوق بنزوات البيوتيل وهو ذائب فى زيت البرافين فى وسط برج البلمرة. ويدفع الخليط بعد ذلك إلى برج أو وعاء يتمدد فيه الغاز، وبذلك يفصل غاز الإيثيلين الذى لم يتبلر ويعاد مرة أخرى إلى خزان الضغط حيث إن نسبة تحول الغاز إلى بوليمر لا تزيد على ٢٠٪ فى كل دفعة.



تحضير البولى إيثيلين



زجاجة مصنوعة من البولى إيثيلين

أما مصهور البوليمر فيدفع إلى برج خاص ليقابل رذاذا من الماء المقطر البارد فيتحول البوليمر إلى حبيبات صغيرة الحجم.

ويمكن بلمرة الإثيلين تحت ضغط منخفض نسبيا، وهذه الطريقة تعطى بوليمر عالى الكثافة، ولا يزيد الضغط فى بعض الحالات على ١٠ جو، والبادئ المستعمل فيها عبارة عن رابع كلوريد التيتانيوم وألكيل ألومنيوم، وعادة ما تتم هذه البلمرة فى محلول، ويتكون البوليمر على هيئة معلق يفصل بواسطة الطرد المركزى.. والبوليمر الناتج فى هذه الحالة يكون أكثر صلابة وأقل مرونة.

والبولى إثيلين من البوليمرات اللدنة حراريا، ويوجد على هيئة مادة جامدة شبه شفافة تتصف ببعض المرونة، ولكنها لا تشبه مرونة المطاط.

وأهم صفات البولى إثيلين مقاومته العالية لفعل المواد الكيماوية وكثير من العوامل الأخرى، كما أنه يتصف بخواصه العازلة الجيدة. والبوليمر له ملمس

الشمع عند درجات الحرارة العادية، ولكنه يلين ويتحول إلى سائل لزج عند درجات حرارة تزيد قليلا على درجة غليان الماء، ولذلك فإن تشكيله يحتاج إلى أسلوب خاص.

ويمكن تشكيل البولي إثيلين بالصب في قوالب أو بالحقن والبثق «Extrusion»، ويمكن صبه على هيئة قضبان أو أنابيب أو شرائح أو خيوط، وعند استعماله في صنع الأغشية يجب مطها لزيادة مرونتها.

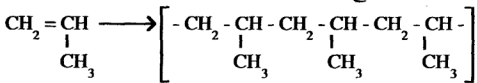
ويستخدم البولي إثيلين في صنع أحواض الثلج في الشلاجات، وفي صنع بعض الأطباق والأكواب وبعض اللعب، كما صنعت منه بعض الحقائب والمعاطف الواقية من المطر، وبعض زجاجات المعامل وإرضاع الأطفال، وصناديق القمامة وعبوات الأحماض، وبعض الأجلة المستخدمة في نقل المحاصيل الزراعية، وغيرها.

وقد أمكن حديثا إنتاج ألياف من البولي إثيلين أشد قوة من أسلاك الفولاذ المشابهة لها في السمك، وذلك بتغيير البنية الدقيقة للبوليمر.

البولي برويلين Polypropylene

بدأ تصنيع البولي برويلين من غاز البروبيلين عام ١٩٥٦ بطريقة مشابهة لطريقة تحضير البولي إثيلين، إلا أن وسط التفاعل في هذه الحالة عبارة عن الهكسان $[C_6H_{14}]$ ، والبادئ هو ثلاثي كلوريد التيتانيوم.

وبوليمر البولي برويلين الناتج بوليمر منتظم التفرع «Isotactic»، أى أن جميع مجموعات المثل تقع في ناحية واحدة بالنسبة لسلسلة البوليمر



برويلين

بولي برويلين منتظم التفرع

والبوليمر شفاف إلى حد ما، وهو لدن حراريا وأخف من الماء، وهو يتفكك عند درجات الحرارة العالية كما أنه يصبح أقل مرونة عند درجات الحرارة المنخفضة ويتأثر إلى حد ما بالأشعة فوق البنفسجية.

وتصنع خيوط البولى بروبيلين من مصهور البوليمر عند درجة حرارة ٣٠٠م، ويدفع المصهور إلى مغازل ذات ثقوب دقيقة، وتخرج منها الخيوط لتقابل تياراً من الهواء درجة حرارته ٢٠م، وتسحب هذه الخيوط بسرعة أكبر من سرعة خروجها من المغازل. وبعد أن تترك الخيوط جانباً لمدة يوم كامل يتم مطها عند درجة حرارة مناسبة (نحو ١٠٠م) إلى عدة أمثال طولها الأصلي لزيادة متانتها.

ودرجة ليونة خيوط البولى بروبيلين نحو ١٥٠م، وهى تنصهر عند ١٧٠م ولكن البوليمر يتفكك عند تسخينه إلى أكثر من ١٣٠م، ولكن الخيوط تحتفظ بمرورتها حتى ٥٠م تحت الصفر.

ويستعمل بوليمر البولى بروبيلين فى صنع بعض الأدوات المنزلية، وبعض قطع السيارات ولعب الأطفال وحقائب السفر، كما يستعمل فى التغليف.

أما خيوط البولى بروبيلين فتستعمل فى صناعة السجاد وفى صنع المصافى وشباك الصيد وبعض أنواع الحبال، وهى خيوط فائقة المتانة ولهذا تستعمل فى صنع الأكياس التى تعبأ بها بعض الحامات والمخصبات الزراعية وغيرها. كذلك استخدمت لدائن البولى بروبيلين فى صنع أغلفة البطاريات السائلة وبعض أجزاء آلات النسيج، وفى تغطية الكابلات، وفى صنع بعض أدوات المعامل التى تتحمل الصدمات ودرجات الحرارة حتى ١٤٠م.

بوليمرات مشتركة من الإثيلين والبروبيلين

الهدف من تحضير هذه البوليمرات المشتركة هو تحسين خواص كل منهما إذا وجد وحده. وقد أنتج بوليمر البولى إثيلين - بروبيلين فى الولايات المتحدة فى الخمسينيات، وصنع منه مطاط الإثيلين - بروبيلين، وهذا المطاط لا توجد بجزيئاته روابط ثنائية، ولذلك لا يمكن فلكتته بواسطة الكبريت كما فى أنواع المطاط الأخرى، إنما يمكن فلكتته بواسطة بعض فوق الأكاسيد.

وعندما يراد فلكنة هذا المطاط بالكبريت، تضاف إليه بعض المواد غير المشبعة مثل البتاديين حتى يمكن للكبريت أن يتفاعل معها عند إجراء عملية الفلكنة.

ويلاحظ أن بوليمر البولى بروبيلين غير منتظم التفرع «Atactic» أى التى تكون فيه مجموعات المثل على جانبى السلسلة دون انتظام، تكون فيه القوى الثانوية، أى قوى «فان دروال» ضعيفة نسبيا، ولهذا يكون هذا البوليمر قليل المتانة ويقارب العجينة عند درجات الحرارة المتوسطة وبالتالي فليست له قيمة تجارية.

بوليمرات الفايثيل Vinyl Polymers

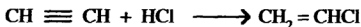
تتكون بوليمرات الفايثيل من بلمرة كلوريد الفايثيل وحده، أو من بلمرة أسيتات الفايثيل وحدها، أو من البلمرة المشتركة لكل منهما معا.

وتعتمد خواص البوليمر الناتج على درجة التبلر فى كل حالة، وعلى نوع المادة (المونومر) الداخلى فى التفاعل، وهذا يسمح بإنتاج أنواع من بوليمرات الفايثيل تختلف فى خواصها الطبيعية، ويعطى الفرصة لتكوين بوليمرات مرنة مثل المطاط، أو جامدة فى صلابة الخشب.

كلوريد البولى الفايثيل [بولى كلوريد الفايثيل]

يتكون كلوريد البولى فايثيل بلمرة كلوريد الفايثيل بالحرارة فى وجود عامل مساعد.

ويحضر كلوريد الفايثيل بإضافة غاز كلوريد الهيدروجين إلى غاز الأسيتلين.

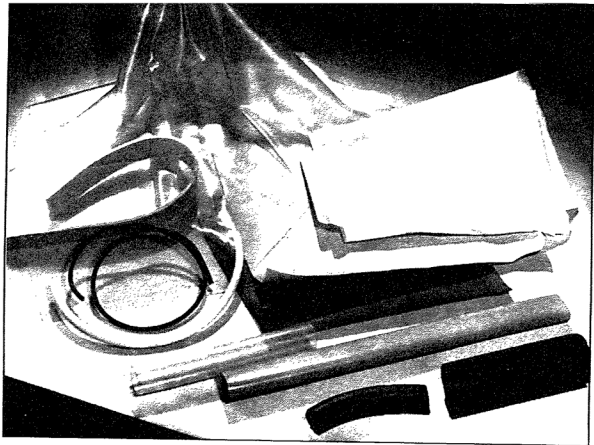


أسيتلين

كلوريد الفايثيل

وتتم بلمرة كلوريد الفايثيل عادة فى الماء بعد أن يضاف إليه البادئ للتفاعل ومادة استحلاب تساعد على انتشار المونومر فى الماء، وهى على الأغلب إحدى سلفونات الكحولات. وعادة ما تضاف إلى وسط التفاعل مواد منظمة للاحتفاظ بتركيز أيون الهيدروجين ثابتا فى حدود مقبولة.

وتعرف هذه الطريقة باسم البلمرة الاستحلابية، وهى تتم عادة بطريقة مستمرة فى أوتوكلاف على هيئة أسطوانة رأسية، ومزود بقلاب للمساعدة على انتشار المونومر. ويمكن التحكم فى طول سلسلة البوليمر بالتحكم فى كمية البادئ وفى درجة الحرارة التى يجرى عندها التفاعل.



رقائق شفافة وغير شفافة. وبعض الأنابيب المصنوعة من بولى كلوريد الفاينيل. ونسيج من القطن المغطى بطبقة منه. وهى تنصف بمقاومتها للقطع والأكسدة والعوامل الجوية. كما تتميز بمقاومتها للمواد الأكالة وعدم امتصاصها للماء.

ويتكون البوليمر فى نهاية التفاعل على هيئة يتوع (لاتكس Latex) منتشر فى الماء، ويفصل منه عادة بطريقة التخثر كما فى فصل الكيزين من اللبن. وتساعد هذه الطريقة على فصل البوليمر عن الشوائب الأخرى مثل البادئ ومثل المواد المنظمة.

كذلك يمكن إجراء البلمرة فى معلق، ويجب فى هذه الحالة إضافة بعض المواد التى تساعد على تشتيت المونومر فى الماء مثل الجيلاتين أو كحول بولى الفاينيل، وفى هذه الطريقة يتكون البوليمر على شكل معلق فى الماء ويمكن أن يفصل بواسطة الطرد المركزى.

ويمكن أيضا إجراء البلمرة فى غياب الماء، وهى الطريقة التى تعرف باسم البلمرة الكتلية، ولا يضاف منها إلى المونومر إلا البادئ فقط، وهو عادة يضاف على دفعتين، ففي الخطوة الأولى تتم بلمرة كلوريد الفايثيل بنسبة لا تزيد على ٢٠٪، وبعد ذلك ينتقل الخليط إلى مفاعل آخر لإتمام عملية البلمرة التى قد تصل إلى نحو ٨٥٪، ويبرد إناء التفاعل من الخارج تبريدا جيدا لامتنصاع حرارة التفاعل.

وتوفر هذه العملية الأخيرة الوقت اللازم لفصل البوليمر من الماء فى العمليات السابقة، فالبوليمر يتكون على هيئة كتل صغيرة أو حبيبات يمكن طحنها مباشرة إلى مسحوق دون الحاجة إلى تجفيفها.

وبوليمر كلوريد البولى فايثيل أبيض اللون وتزيد كثافته على كثافة الماء، وهى تساوى ١,٤، ويوجد عادة على هيئة حبيبات صغيرة أو قضبان لا يتجاوز طولها عدة ملئيمترات، وهو لا يذوب فى المذيبات العضوية مثل الكحول أو الأستون، ويتصف بأنه صامد للماء ولا يقبل الاشتعال.

ويعرف هذا البوليمر باسم PVC وهى الأحرف الأولى من اسمه باللغة الأجنبية «Polyvinyl Chloride».

يصعب صب البوليمر فى قوالب لارتفاع درجة الحرارة التى يلين عندها ولكن يمكن تشكيله بعد إضافة مادة ملدنة إليه، فيصبح فى هذه الحالة قابلا للصب والضغط والحقن.

ونظرا لمقاومة PVC لفعل المواد الكيميائية فقد استعمل فى صنع أنواع مختلفة من الأنابيب التى تستخدم فى نقل الكيميائيةات، كما استخدم فى تبطين بعض أجهزة التفاعل فى المصانع الكيميائية بطبقة رقيقة تمنع حدوث تآكل للسطح الداخلى لهذه الأجهزة.

كذلك أدت خواصه الكهربائية الجيدة إلى استخدامه فى عمليات العزل وفى تغليف الأسلاك الكهربائية، كما صنعت منه ألواح صامدة للماء تستعمل فى مختلف الأغراض.

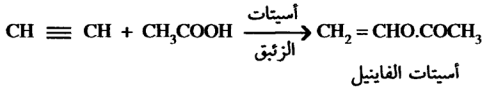
بولى كلوريد الفايثيليدين

وقد استخدم أحد كلوريدات الفايثيل الذى يحتوى جزيؤه على ذرتى كلور ويعرف باسم «كلوريد الفايثيليدين» «Vinylidene Chloride» $[CH_2 = CCl_2]$ فى صنع بوليمر مماثل، ولكنه يتصف بمئاته العالية، وصنعت منه خيوط شديدة المتانة استخدمت فى حياكة الجلد وبعض المفروشات، كما صنعت منه بعض نعال الأحذية والفرش الداخلى للسيارات وعرف باسم «ساران» «Saran».

أستيات البولى فايثيل. [بولى أستيات الفايثيل]

يعد الكيميائى الألمانى «كلاتيه» «Klatte» أول من حضر أستيات الفايثيل عام ١٩١٢، ثم قام ببلمرتها بعد ذلك عام ١٩١٧.

وتحضير أستيات الفايثيل بإمرار غاز الأسيتلين فى حمض الخليك فى وجود عامل مساعد مثل أستيات الزئبق مع الاحتفاظ بحرارة التفاعل أقل من ٣٠°م بواسطة التبريد.



وتبلمر أستيات الفايثيل إما بواسطة البلمرة الكتلية فى غياب الماء عند درجة حرارة ٨٠°م وفى وجود بادئ للتفاعل مثل فوق أكسيد البترويل، وإما بطرق بلمرة المعلق فى وجود الماء عند ٧٠°م، وفى هذه الحالة يفصل بوليمر أستيات البولى فايثيل بالطرد المركزى.

كذلك يمكن إجراء البلمرة عن طريق الاستحلاب فى وجود الماء وقليل من فوق أكسيد الهيدروجين البادئ للتفاعل، مع إضافة كحول البولى فايثيل كعامل استحلاب وقليل من حمض الفورميك لضبط تركيز أيون الهيدروجين فى المحلول. وتبدأ بلمرة المونومر عند ٧٠°م ويحتاج التفاعل إلى عدة ساعات لإتمامه، وتفصل أستيات الفايثيل غير المتفاعلة تحت ضغط مخلخل.

وتتحول أسيتات الفانيل في هذه العمليات إلى بوليمر جامد شفاف لاتزيد كثافته على ١,٢ ، وقد يصل وزنه الجزيئي إلى نحو ٢٠٠,٠٠٠ ، ويمكن التحكم في طول سلسلة البوليمر وإيقاف البلمرة عند حد معين بواسطة أملاح النحاس .

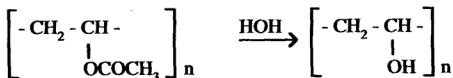
وبوليمر أسيتات البولي فانيل لدن حراريا وهو ثابت تجاه الضوء والأشعة فوق البنفسجية ، وهو جامد عند درجات الحرارة العادية ولكنه يلين عند ارتفاع درجة الحرارة ويصفر لونه ثم يتفكك عند ٢٠٠م . كذلك يصبح البوليمر هشاً عند درجات الحرارة المنخفضة . وقد حددت هذه الصفات استعمال أسيتات البولي فانيل في صنع كثير من الأشياء .

ونظرا لذوبان البوليمر في كثير من المذيبات العضوية فقد استعمل في صنع بعض أنواع الطلاء الشفاف ، كما استعمل في صنع المواد اللاصقة وفي صناعة الورق ، وعادة ما تضاف إليه مواد ملدنة مثل فثالات البيوتيل عند استخدامه في طلاء المعادن أو الخشب .

البلمرة المشتركة لبوليمرات الأسيتال

أفضل بوليمرات الفانيل هو البوليمر الناتج من البلمرة المشتركة لكل من كلوريد الفانيل وأسيتات الفانيل ، ويتكون منهما معا بوليمر تتكرر فيه وحداتهما ، وتتغير صفات هذا البوليمر وخواصه بتغير النسب الداخلة من كل منهما في هذا البوليمر .

وتحضر كذلك بوليمرات أخرى من بوليمرات الفانيل تعرف باسم «بوليمرات الأسيتال» «Acetal» ، وهي تحضر بالتحلل المائي لبوليمر أسيتات البولي فانيل ، فتحول مجموعات الأسيتات الموجودة بسلسلة البوليمر إلى مجموعات هيدروكسيل ويتكون بذلك بوليمر جديد يعرف باسم كحول البولي فانيل ، وهو بوليمر له خواص اللدائن ولكن ما يعيبه هو قابليته للذوبان في الماء .



أسيتات البولي فانيل

كحول البولي فانيل

ويمكن التغلب على ذلك بإجراء تحليل جزئى لبوليمر أسياتات الفايينيل بحيث لا تتحول كل ما بها من مجموعات الأسياتات إلى مجموعات هيدروكسيل، ثم يكتف البوليمر الناتج مع بعض الألدهيدات، مثل الأسياتالدهيد، لتكوين بوليمر جديد يعرف ببوليمر الأسياتال، يتفاعل فيه الألدهيد مع مجموعة الهيدروكسيل وبذلك يحتوى هذا البوليمر على كل من مجموعات الأسياتات والأسياتال.

والبوليمر الناتج من التفاعل مع الأسياتالدهيد يصلح للاستخدام فى صنع أفلام التصوير وتصنع منه كذلك أنابيب وقضبان والأواح.

وعند استعمال الجلايوكرال ينتج بوليمر أسياتال يصلح لتغطية الورق والنسيج وتصنع منه أغشية لتغطية سطوح الفلزات، كما يستعمل فى صنع الأحبار الخاصة بالكتابة على الزجاج وعلى اللدائن.

أما البيوتيرالدهيد فيعطى بوليمر أسياتال شديد المتانة وقابلا للمط، ويصلح للاستخدام كطبقة وسطى فى صنع زجاج التريلكس، كما يستخدم فى صناعة النسيج وفى صنع المواد الصامدة للماء.

وتستخدم لدائن الفايينيل بصفة عامة فى صنع كثير من الأدوات، فيستخدم بعضها فى صنع مشمعات خاصة لتغطية الأرضيات، تلون بمختلف الألوان وتحمل الصدمات والبرى، وقد يستخدم بعضها فى تبطين بعض الأجهزة أو فى صنع أنواع من الجلد الصناعى يشبه الشمواه، وفى صنع حقائب اليد وبعض معاطف المطر، وستائر الحمامات وخراطيم الحريق وبعض نعال الأحذية.

وتتميز لدائن الفايينيل بأنها يمكن لحامها ولصقها مع غيرها. ولا يستحسن استعمال لدائن الفايينيل فى حفظ الأطعمة أو المشروبات أو فى تعبئة العبائر أو فى تغليف بعض أنواع الأغذية؛ وذلك لأنه ثبت أن كلوريد الفايينيل وهو المونومر الداخلى فى تركيب هذه اللدائن، له علاقة من نوع ما بمرض سرطان الكبد، وعادة ما تحتوى لدائن الفايينيل على قدر صغير من هذا المونومر، ولهذا منع استخدامها فى كل ما يتعلق بغذاء وشراب الإنسان.

البولى ستايرين Polystyrene

البولى ستايرين بوليمر هيدروكربونى تتكون جزيئاته من ذرات الكربون والهيدروجين فقط ولا يحتوى على ذرات هالوجين كما فى حالة كلوريد البولى فاينيل، أو على ذرات أكسجين كما فى حالة أسيئات البولى فاينيل.

ويحضر مركب الستايرين بتفاعل البنزين مع الإثيلين الناتج من عمليات تكسير مقطرات البترول، وهو سريعاً ما يتبلر بالحرارة إلى البولى ستايرين، فى وجود عامل حافظ أو فى غيابيه. وتكرر وحدات الستايرين فى سلسلة البوليمر آلاف المرات، وقد يصل وزن البوليمر الجزيئى إلى مليون أو أكثر.

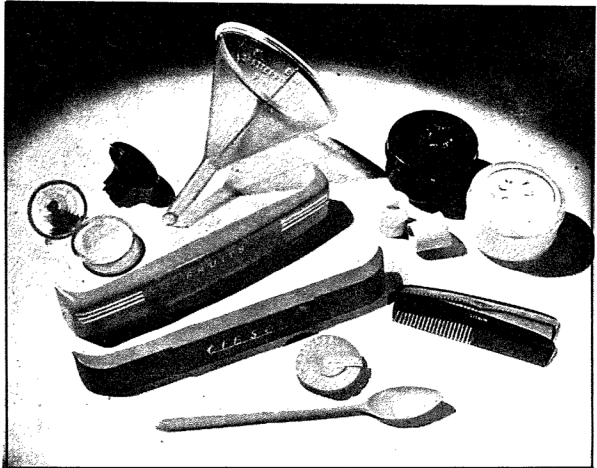
ويمكن تحضير البوليمر بالطريقة الكتلية، وتتم عملية البلمرة على مرحلتين عند ٩٠°م، ثم ترفع درجة الحرارة إلى ٢٠٠°م، ولكن يجب إجراؤها فى جو من غاز النتروجين حتى لا يتغير لون البوليمر الناتج. وعند انتهاء عملية البلمرة، ينقل البوليمر إلى جهاز لفصل الغازات تصل درجة حرارته إلى نحو ٢٣٠°م لفصل ما تبقى من المونومر الذى يعاد استخدامه فى تفاعل جديد. أما البولى ستايرين فيدفع إلى جهاز البثق ثم يحجب.

ويمكن إجراء البلمرة فى معلق من الستايرين فى الماء، ويضاف إلى هذا المعلق مواد تساعد على انتشار المونومر مثل الجيلاتين أو كحول البولى فاينيل، ثم يضاف بعد ذلك العامل المساعد مثل فوق أكسيد الهيدروجين أو فوق كبريتات البوتاسيوم. وتتم البلمرة فى هذه الحالة عند ٩٠°م، ولكنها تحتاج إلى وقت طويل، ولهذا فهى لا تصلح لكى تكون عملية مستمرة، ولكنها تتم على دفعات. ومن عيوب هذه الطريقة الوقت الطويل اللازم لإتمامها، وكذلك عدم تجانس البوليمر الناتج من الدفعات أو التشغيلات المختلفة مما يستلزم خلطها معاً وإجراء عملية تجانس بينها.

كذلك قد تجرى البلمرة بطريقة الاستحلاب، والبادئ فى هذه الحالة فوق كبريتات البوتاسيوم، ولا بد من إضافة مواد تساعد على تشتيت المونومر، ويسخن خليط التفاعل البخار. ويجفف البوليمر الناتج من هذه العملية بطريقة التريذ

حيث يتحول إلى مسحوق دقيق الحبيبات، أو يجفف بلامسة المحلول للسطح الساخن لبعض الدرافيل (أسطوانات دوارة) ويتحول البوليمر بهذه الطريقة إلى قشور جافة. ومن عيوب هذه الطريقة أن البوليمر الناتج بعد تجفيفه يحتوى فى داخله على جميع المواد التى سبق إضافتها إلى خليط التفاعل، أى البادئ وعوامل التشيت وغيرها، ولذلك يكون قليل الشفافية، وقد استعمل فى صنع بعض الأدوات غير الشفافة مثل البطانة الداخلية للتلاجات وغيرها.

وبوليمر البولى ستايرين الناتج من البلمرة الكتلية عديم اللون وشفاف ويشبه الماء فى كثافته، حيث تبلغ كثافته ١,٠٥، ولهذا يطفو إلى حد ما على سطح الماء. والبولى ستايرين لادن حراريا، وهو يلين عند ٧٠ - ٩٠°م تبعا للدرجة التبلر، ويمكن صبه بالضغط فى قوالب عند درجات حرارة أعلى من ٩٠°م، كما يمكن تشكيله بالحقن لأن خواصه الانسيابية جيدة.



مقابض للأبواب والتلاجات. وأقماع وأمشاط وعلب لمواد التجميل
مصنوعة من لدائن البولى ستايرين

وينساب البوليمر بحرية كبيرة عند درجات حرارة ١٦٠ - ١٨٠ مئوية ويستطيع بذلك أن يتخذ شكل القالب الذى يصب فيه مهما كان القالب معقدا أو كثير الفروع.

والبولى ستايرين لا يتأثر بأكسجين الهواء، وهو صامد للماء ويقاوم فعل المواد الكيميائية، وقدرته على العزل عالية، وهو يفوق فى ذلك أغلب البوليمرات الأخرى، ومع ذلك فإن الأغشية الرقيقة التى تصنع منه تعتبر منفذة لبخار الماء.

ويستخدم البولى ستايرين فى صنع كثير من الأدوات، فتصنع منه مثلا آلات التليفون الملونة، كما تصنع منه أنابيب وقضبان وشرايح تستخدم فى مختلف الأغراض. ونظرا لأن معامل انكسار البوليمر مرتفع، فإن الأدوات المختلفة التى تصنع منه تكون براقه ولها جمالها الخاص.

ويذوب البولى ستايرين فى كثير من المذيبات العضوية مثل البنزين، ويمكن استعمال بعض هذه المحاليل فى صنع أنواع جيدة من الطلاء لا تتأثر بالضوء ولا بالعوامل الجوية، كما يمكن استخدامها كمواد لاصقة فى صنع الخشب الرقائقى (الأبلاكاش) ويمكن أن تصنع أفلام من البولى ستايرين، وذلك بحقن البوليمر وهو ساخن خلال فتحة مناسبة وسحبه بسرعة أكبر من سرعة الحقن. كذلك قد تصنع منه أفلام رقيقة بإذابته فى خليط من كلوريد الأثيلين والزايلين بنسبة ٩٧:٣، وترك هذا المحلول ليتبخر ببطء.

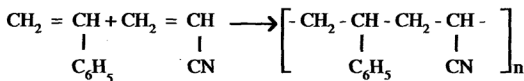
بوليمرات مشتركة من البولى ستايرين مع الأكريلونتريل والبيوتاديين

وهناك أنواع من البوليمرات المشتركة التى يدخل فى تكوينها الستايرين، منها البوليمر المشترك بين الستايرين والبيوتاديين، وهو أقل مرونة من البولى ستايرين المعتاد ولكنه يقاوم الصدمات ويقاوم الأكسدة.

ويصنع كذلك نوع من البولى ستايرين الرغوى، وهو يحتوى فى عملية تصنيعه على هيدروكربون منخفض درجة الغليان، ويتحول إلى غاز بالحرارة متمددا

إلى أكثر من ٢٥ مرة قدر حجمه الأصلي، وبذلك يحتوى البوليمر على كثير من الفراغات فى تركيبه مما يجعله خفيف الوزن وذو قدرة على العزل كما يستعمل فى تغليف كثير من الأجهزة والمعدات غالية الثمن.

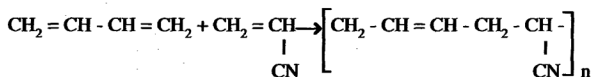
ومن البوليمرات المشتركة كذلك البوليمر المعروف باسم ABS، وهى الأحرف الأولى من الأكريلونتريل (A)، والبيوتاديين (B)، والستارين (S) ويحضر هذا البوليمر المشترك على عدة خطوات، وتتضمن الخطوة الأولى تحضير البوليمر المشترك بين الستارين والأكريلونتريل فى وجود فوق كبريتات البوتاسيوم مع تبريد خليط التفاعل، ويعرف هذا البوليمر باسم SAN (ستارين أكريلونتريل)



أكريلونتريل ستارين

SAN

ويحضر كذلك البوليمر المشترك فى الخطوة الثانية من البيوتاديين والأكريلونتريل فى وجود الماء وعامل استحلاب وفوق كبريتات البوتاسيوم، ويجب تبريد الخليط جيدا لأن التفاعل طارد للحرارة ويسبب زيادة الضغط فى وعاء التفاعل لوجود البيوتاديين.



بيوتاديين

أكريلونتريل

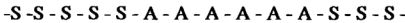
ويخلط بعد ذلك اللاتكس الخاص بالبوليمر SAN مع لاتكس البيوتاديين أكريلونتريل، ويمزجان معا جيدا، وعند إجراء عملية التبخير ينفصل من المزيج ABS، وهو بوليمر الستارين - بيوتاديين - أكريلونتريل، ويرشح ثم يغسل ويجفف بالهواء الساخن.

ومن الملاحظ أن هناك أكثر من نوع من ABS، ويمكن الحصول عليها بتغيير نسب البوليمرات المضافة، كذلك يمكن استعمال بوليمر البيوتاديين - أكريلونتريل الذى يطلق عليه أحيانا اسم مطاط البيوتاديين وحده، وكذلك استعمال SAN وهو بوليمر الستايرين - أكريلونتريل وحده، ويمكن تشكيل SAN، ABS بالصّب والحقن، وتصنع من الأخير مواد مقاومة للخدش. وبعض القطع المستخدمة فى السيارات وأدوات المكاتب وعلب الراديو وبعض الكاميرات وغيرها.

وتتميز لدائن البولى ستايرين بصفة عامة، بأنها شفافة وذات سطح لامع، وتصنع منها بعض علب حفظ الطعام فى الثلاثيات وبعض أوعية حفظ العصائر، وقد تستعمل فى تغطية الجدران بدلا من القيشانى، وفى غير ذلك من الأغراض.

ومن الملاحظ أنه فى حالة البوليمرات المشتركة لا تتوزع جزيئات المونومرات بشكل متناسق على طول سلسلة البوليمر، بل هى توجد عادة على هيئة تكتلات متتابعة تتكرر فى كل منها وحدات نفس المونومر ثم تليها تكتلات أخرى من جزيئات أو وحدات البوليمر الآخر.

وفى حالة البوليمر المشترك من الستايرين - أكريلونتريل، يمكن تمثيل هذه التكتلات على الوجه التالى باعتبار S تمثل وحدة الستايرين، A تمثيل وحدة الأكريلونتريل.



كذلك فى حالة البوليمر المشترك من الستايرين والبيوتاديين تحدث نفس هذه التكتلات على طول سلسلة البوليمر.

وعندما تكون تكتلات الستايرين هى الغالبة فى سلسلة البوليمر يكون البوليمر المشترك الناتج مشابها فى صلابته لبوليمر الستايرين نفسه، ولكنه يصبح أكثر متانة منه بسبب وجود بعض تكتلات البيوتاديين متشرة فى مواقع معينة فى السلسلة. والسبب فى هذه المتانة هو أن بوليمر البيوتاديين وحده من نوع الإلاستومر المرن، مما يعطى سلسلة البوليمر المشترك مرونة كافية.

ويستخدم بوليمر البولى ستايرين - بيوتادايين فى صنع نوع من المطاط الصناعى يعرف باسم «Buna S» وذلك بزيادة نسبة البيوتادايين فى البوليمر المشترك، أما إذا زادت نسبة الستايرين فى البوليمر المشترك فتزداد متانته ويستخدم فى هذه الحالة فى صنع بعض نعال الأحذية.

البوليمرات الفلورية

تميز البوليمرات الفلورية بأنها تقاوم فعل الحرارة والمواد الكيميائية، وبأنها لا تقبل الاشتعال، وبصفتها العازلة للكهرباء، ويضاف إلى ذلك أن لها مرونة كافية حتى عند درجات الحرارة المنخفضة.

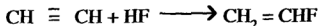
والبوليمرات المحتوية على ذرات الفلور عدة أنواع، وهى تحضر بطرق مشابهة لطرق تحضير بولى كلوريد الفايثيل، وأهم أنواعها البوليمرات التى تحضر ببلمرة فلوريد الفايثيل، أو فلوريد الفايثيليدىن أو رباعى فلوروإثيلين.

ولا تحضر هذه المركبات بالتفاعل المباشر بين غاز الفلور والهيدروكربونات؛ لأن التفاعل بالغ العنف ويسبب اشتعال خليط التفاعل ويعطى رابع فلوريد الكربون فى أغلب الأحوال.

وقد استنبط كيميائى بلجيكي يدعى «سوارتس» «Swarts» طريقة غير مباشرة لتحضير مركبات الفلور، وذلك بمعاملة مشتقات الكلور الهيدروكربونية بثلاثى فلوريد الأنتيمون. وقد استخدمت هذه الطريقة وغيرها فى تحضير بعض مركبات الفريون عام ١٩٣٠ بواسطة شركة «ديون» الأمريكية.

بولى فلوريد الفايثيل

يتكون هذا البوليمر ببلمرة المونومر المعروف باسم فلوريد الفايثيل الذى يحضر بإضافة فلوريد الهيدروجين إلى الأسيتلين.

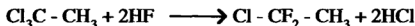


فلوريد الفايثيل

والبوليمر الناتج يشبه بولى كلوريد الفايثيل، وهو يستخدم فى تغطية الفلزات والخشب وبعض مواد البناء لمقاومته العالية للأكسدة والأمطار، ولفعل أغلب المواد الكيميائية.

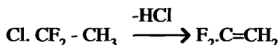
بولى فلوريد الفايثيلين

يحضر هذا البوليمر ببلمرة فلوريد الفايثيلين الذى يحضر بتفاعل ثلاثى كلوريد الإيثان مع فلوريد الهيدروجين لتكوين ثنائى فلوروكلوروايثان.



ثنائى فلوروكلوروايثان ثلاثى كلوروايثان

وعند تسخين هذا المركب الأخير يفقد كلوريد الهيدروجين ويتحول إلى فلوريد الفايثيلين.



فلوريد الفايثيلين

والبوليمر الناتج من فلوريد الفايثيلين يتميز بمقاومته العالية للعوامل الجوية وللفعل المواد الكيميائية وقدرته على العزل، وهو يستعمل مثل بولى فلوريد الفايثيل فى تكسية المعدات والأسلاك وغيرها.

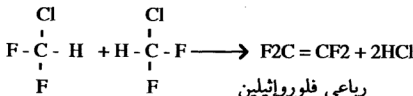
بولى تترافلوروايثيلين = التفلون Teflon

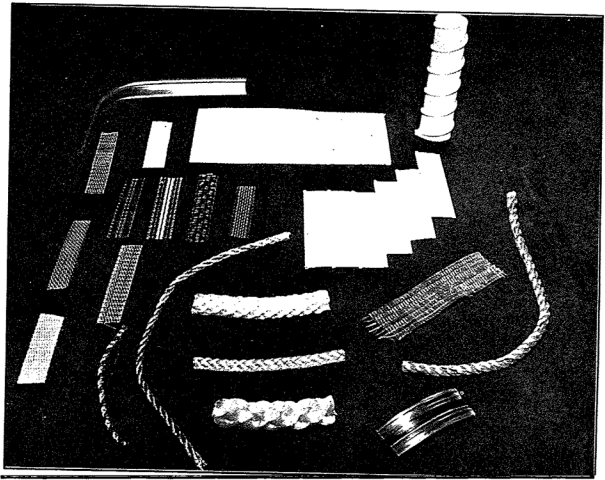
يحضر التفلون ببلمرة تترافلوروايثيلين [رباعى فلوروايثيلين] الذى يحضر من الكلوروفورم وفلوريد الهيدروجين فى وجود عامل مساعد مثل كلوريد الأنتيمون حيث يتكون ثنائى فلوروكلوروميثان مع بعض المركبات الأخرى.



ثنائى فلوروكلوروميثان كلوروفورم

ويمرر ثنائى فلوروكلوروميثان بعد ذلك فى أنبوبة مسخنة لدرجة حرارة عالية (نحو ٦٠٠ - ٨٠٠ م°) فتفقد جزيئاته كلوريد الهيدروجين ويتكون رباعى فلوروايثيلين





حبال صنعت من خيوط بولى كلوريد الفاينايلىدين وهى شديدة المتانة وتقاوم التآكل. كما تقاوم فعل البكتريا والفطريات. وتستخدم فى كثير من الأغراض الصناعية

ويغسل رباعى فلوروإثيلين فى برج خاص بالماء لإزالة كلوريد الهيدروجين ثم يقطر تقطيرا تجزيئيا لإزالة بعض مركبات الفلور الأخرى.

وتتم بلمرة رباعى فلوروإثيلين بتسخينه فى أوعية من الصلب الذى لا يصدأ تحت الضغط وفى وجود عامل حافز من فوق الأكاسيد، ويتحول البوليمر الناتج وهو بولى تترافلوروإثيلين إلى مادة بيضاء على هيئة حبيبات.

ويمكن إجراء البلمرة فى المحاليل، فيمرر رباعى فلوروإثيلين فى وعاء خاص عند درجة حرارة ٨٠°م وتحت ضغط ٢٥ جو، يحتوى كل كمية الماء المحتوى على فوق كبريتات الأمونيوم، وعند إضافة عامل استحلاب يتكون بولى تترافلوروإثيلين على هيئة معلق فى الماء.

ونظرا لصعوبة الاسم الكيميائي لهذا البوليمر فقد أطلق عليه اسم «فلون» (Fluon) في إنجلترا واسم «تيفلون» (Teflon) في الولايات المتحدة (شركة ديبون) واشتهر في العالم بهذا الاسم الأخير.

وقد اكتشفت البوليمرات الفلورية عام ١٩٤١، ولكنها لم تعرف على نطاق واسع إلا بعد الحرب العالمية الثانية. وتتميز هذه البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة وبعدم ذوبانها في المذيبات العضوية، ويبقائها مرنة حتى عند درجات الحرارة المنخفضة.

ويتميز التيفلون بعدم التصاقه بالمواد، ولذلك استعمل في صنع أواني الطهو وغيرها، ونظرا لقدرتها العالية على العزل فقد استعملت هذه البوليمرات في صناعة المعدات والكابلات والأجهزة الكهربائية.

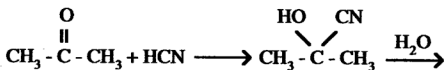
كذلك استعملت في صنع أغشية المضخات والجوانات التي تمنع تسرب الزيوت في الآلات، كما استعملت في تغطية المحاور التي لا تحتاج إلى تشحيم. وقد صنعت منها أيضا طلاءات صامدة للماء لكل من الأوراق وألياف النسيج.

وقد اكتشفت حديثا خاصية جديدة لبوليمر بولى فلوروفينايليدين $[-F_2C - CH_2 -]$ ، فقد تبين أنه يعطى مجالا كهربائيا عند تعرضه لضغط مرتفع أو التواء حاد، كذلك تبين أنه عند تعريضه لفرق في الجهد الكهربائي، فإنه يغير من حجمه أو من طوله وعرضه.

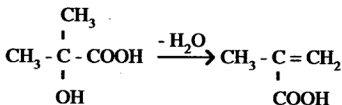
وقد استعمل بولى فلوروفينايليدين حديثا في علاج كسور العظام وفي صنع أغشية سماعات التليفون وغيرها للاستفادة من هذه الخاصية الجديدة.

بولى مثيل ميثاكريلات

يمكن تحضير مونومر مثيل ميثاكريلات من الأسيتون وذلك بتفاعله أولا مع سيانيد الهيدروجين لتكوين سيانوهيدرين الأسيتون، ثم تحلل مجموعة السيانيد بالماء إلى مجموعة كربوكسيل التي تحول إلى مجموعة الإستر المثيلي بواسطة الكحول المثيلي



سيانوهيدرين الأستون



حمض ميثاكريليك

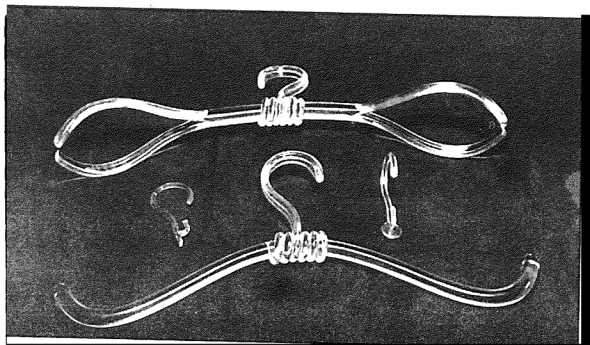
ويمكن إجراء بلمرة المثيل ميثاكريلات عن طريق البلمرة الكتلية دون الحاجة إلى وجود مذيب، وعند إضافة البادئ مثل فوق أكسيد البترويل تبدأ البلمرة عند درجة حرارة متوسطة، ثم تستكمل بعد ذلك عند نحو ١٢٠°م. والنتائج في هذه الحالة بوليمر يشبه الزجاج، ولكن يصعب السيطرة على درجة حرارة التفاعل كما أن البلمرة في هذه الطريقة تحتاج إلى وقت طويل.

ويمكن إجراء بلمرة المثيل ميثاكريلات في معلق في الماء في وجود بعض المواد مثل الجيلاتين، وبعد إضافة البادئ ترفع درجة حرارة خليط التفاعل إلى نحو ٥٠ - ٦٠°م. ونظراً لأن تفاعل البلمرة تفاعل طارد للحرارة، فيلزم تبريد وسط التفاعل في أثناء البلمرة حتى لا تتجاوز درجة حرارته ١٠٠°م. والنتائج في هذه الحالة يكون على هيئة حبيبات تشبه الخرز، تفصل بالطرد المركزي وتغسل ثم تجفف بتيار من الهواء الساخن.

كذلك يمكن إتمام البلمرة في مستحلب يحتوي على نحو ٤٠٪ من المونومر (مثيل ميثاكريلات)، مع إضافة مادة استحلاب مناسبة وبعض المواد المثبتة للمستحلب مثل الجيلاتين أو مثيل سليولوز، أو كحول البولي فاينيل ثم يضاف البادئ. وبعد انتهاء عملية البلمرة يبرد خليط التفاعل ثم تضاف إليه النشادر حتى يصل رقمه الهيدروجيني إلى نحو ٨، ثم بعد ذلك يفصل البوليمر ويغسل بالماء ويجفف.

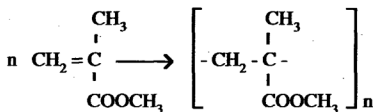


أطقم للأسنان. شفافة ومعتمدة. مصنوعة من لدائن بولي مثيل ميثاكريلات



شماعات شفافة للملابس مصنوعة من لدائن بولي مثيل ميثاكريلات

وقد تمت كذلك بلمرة الميثيل ميثاكريلات فى المحلول، والمذيب المستخدم عادة هو البنزين، ويعد إضافة البادئ وهو فوق أكسيد البنزويل، تبدأ البلمرة عند ٦٠م، ولكن يجب تبريد الخليط أو المحلول حتى لا ترتفع درجة الحرارة ويتبخر المذيب. وعند انتهاء البلمرة يتم التخلص من المذيب والمونومر المتبقى بالتقطير بالبخار، ثم يفصل البوليمر الناتج.



بولى ميثيل ميثاكريلات

ويمكن صب بوليمر ميثيل ميثاكريلات فى قوالب عند درجة حرارة ١٣٠ - ١٩٠م وتحت ضغط ١ - ٢ طن على البوصة المربعة، وذلك على هيئة قضبان أو شرائح شفافة تشبه الزجاج.

وبوليمر ميثيل ميثاكريلات كثافته نحو ١,١٩، وهو يطفو تقريبا على سطح الماء، ويتميز بخواصه الميكانيكية والكهربائية الجيدة، وهو يشبه الزجاج فى شفافيته وفى سطحه اللامع، وعرفت الشرائح الشفافة منه باسم «البرسبكس» (Perspex)، وهى تتحمل الصدمات ولا تصبح هشة عند تبريدها، كما أنها تسمح بمرور الأشعة فوق البنفسجية مما يميزها عن الزجاج من هذه الناحية.

ونظرا لمقاومة هذا البوليمر للمواد الكيميائية، فقد استعمل فى صنع أسنان صناعية فى طب الأسنان، كذلك أدت خواصه الضوئية الجيدة إلى استعماله فى صنع النظارات وفى صنع العدسات والحواجز الواقية للوجه والعيون.

وقد ابتكرت طريقة لتكسية سطح العدسات بالسليكا لمنع إصابتها بالخدوش، وذلك بواسطة التبخير تحت ضغط مخفف وترسيبها على السطح.

كذلك استخدم بوليمر ميثيل ميثاكريلات فى صنع فرش الشعر وبعض اللافئات وبعض الحلى، والأضواء الخلفية للسيارات وغيرها من الأدوات.

ويمكن فى بعض الحالات خلط بوليمر مثيل ميثاكريلات بيوليمر آخر مثل بولى بيوتيل ميثاكريلات لتحسين خواصه واستخدامه فى بعض الأغراض الخاصة، كذلك استعمل حديثا محلول من مثيل ميثاكريلات فى أكريلات الإثيل لإصلاح أوراق الكتب القديمة التى اهترأت فيها ألياف السليولوز. ويشيع الورق بهذا المحلول ثم يعرض لأشعة جاما لإحداث البلمرة، وبذلك يتكون بوليمر مثيل ميثاكريلات بين ألياف السليولوز فى الورق ويعمل كمادة رابطة تمنع تهتكها وتحفظها من التلف لعدة أعوام قادمة.

بولى أكريلوترييل

أهم استخدام لبولى أكريلوترييل هو فى صنع الخيوط المستخدمة فى تحضير بعض أنواع النسيج، ومع ذلك فهناك بوليمترات مشتركة بين الأكريلوترييل والستايرين والبيوتاديين وهو البوليمر المعروف باسم «ABS»، وله استعمالات خاصة وسبق ذكره من قبل.

كذلك هناك بوليمر آخر يحصل عليه بالبلمرة المشتركة بين الستايرين والأكريلوترييل ويعرف باسم «SAN» وذكر من قبل تحت اسم بوليمرات مشتركة مع الستايرين.

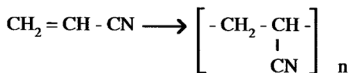
أما البوليمر الثالث الذى يشترك فيه الأكريلوترييل فهو يصنع بالبلمرة المشتركة بين الأكريلوترييل والبيوتاديين، وهو يعرف باسم مطاط «Buna N»، وهو يقاوم فعل الزيوت ومقطرات البترول، ويستخدم فى صنع خراطيم لنقل هذه المواد، كما تصنع منه بعض الجوانات المقاومة لفعل الزيوت، ويستخدم كذلك لتبطين الصهاريج.

خيوط البولى أكريلوترييل

يمكن إنتاج بوليمر بولى أكريلوترييل بطريقة البلمرة فى المحلول، وهذه الطريقة تصلح لتحضير الخيوط مباشرة من البوليمر.

وتتم البلمرة فى مذيب مثل ثنائى مثيل فورماميد، ويضاف البادئ مع المونومر (أكريلوترييل)، وتحدث البلمرة عند نحو 50°م، ولكنها تحتاج إلى وقت طويل قد يصل إلى نحو 24 ساعة، ولكن درجة تحول المونومر إلى البوليمر لا تزيد على 60٪ على الأكثر.

وعند نهاية تفاعل البلمرة يقطر المذيب تحت ضغط مخفض، ويساعد ذلك أيضا على التخلص من الزيادة من المونومر، وعادة ما يستعاد كل منهما لاستعمالهما مرة أخرى. ويستخدم البوليمر المتبقى في صنع خيوط البولي أكريلونتريل مباشرة



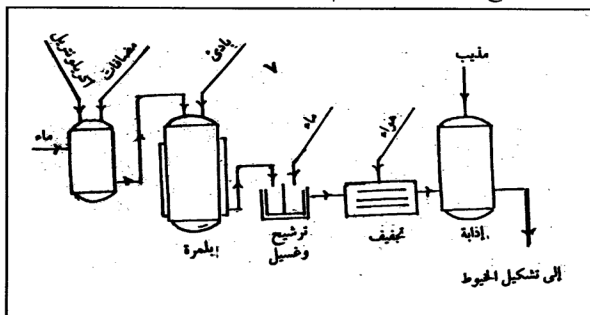
أكريلونتريل

بولي أكريلونتريل

ويمكن كذلك إجراء البلمرة في معلق من المونومر في الماء، ثم تضاف إليه بعض المواد البادئة للتفاعل مثل فوق كبريتات الصوديوم وثيوكبريتات الصوديوم. وعادة ما يضاف إلى خليط التفاعل بعض المواد الأخرى التي قد تحسن من صفات البوليمر الناتج وتجعله يعطى خيوطا ذات صفات ميكانيكية جيدة، ومن أمثلة هذه المواد ميثاكريلات الميثيل أو أسيتات الفانيل.

وتستمر عملية البلمرة مدة من الزمن عند درجة حرارة لا تزيد على ٥٠°م حتى تصل درجة البلمرة إلى نحو ٦٠٪.

وفى نهاية العملية يمرر البخار في المحلول لطرد المونومر، وعندئذ يفصل البوليمر ويرشح ويغسل جيدا بالماء ثم يجفف بالهواء الساخن.



إنتاج بولي أكريلونتريل بالبلمرة في معلق

ويطحن البولييمر بعد ذلك ثم يذاب فى مذيب مناسب مثل ثنائي مثيل فورماميد لتكوين محلول يحتوى على نحو ٢٥٪ من البولييمر وذلك عند درجة حرارة ٦٠ م°.

وتشكل خيوط بولى أكريلونتريل بالثق خلال مغزل دقيق الشقوب، حيث تغمر الشعيرات الناتجة فى أحواض بها محلول مخفف من ثنائي مثيل فورماميد فى الماء درجة حرارته نحو ٢٥ - ٣٠ م°، ثم تسحب هذه الخيوط إلى حوض آخر وتمط فيه إلى نحو عشرة أمثال طولها لزيادة متانتها، ثم تغسل بالماء الدافئ.

وتتعدد أصناف خيوط البولى أكريلونتريل التى توجد بالأسواق، ويعتمد ذلك على نوع المواد الأخرى التى تضاف إليها فى أثناء تصنيعها، والتى يكون الهدف منها زيادة متانتها ومرونتها وزيادة قدرتها على تقبل الأصباغ.

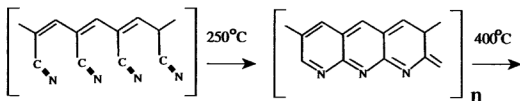
وخيوط البولى أكريلونتريل لا تمتص الرطوبة إلا بشكل ضئيل، ولكنها تكفى لمنع تراكم الشحنات الكهربائية عليها.

وتباع خيوط البولى أكريلونتريل فى الأسواق بمسميات مختلفة مثل الأورلون والأكريلان، والآخر يشبه الصوف ويحافظ على دفء الجسم، وقد يخلط بخيوط صناعية أخرى أو يخلط ببعض الخيوط الطبيعية - وتصنع من هذه الخيوط ملابس للرجال والسيدات، وبعض البطاطين وبعض أنواع السجاد. كذلك قد يستخدم البولى أكريلونتريل فى تغطية سطوح الفلزات لمنع تأكلها.

ألياف الكربون من خيوط بولى أكريلونتريل

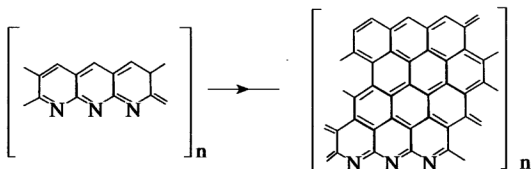
عند تسخين بولييمر البولى أكريلونتريل وهو على شكل خيوط تحت ضغط مخلخل تحدث به عدة تغييرات، ثم تتحول هذه الخيوط فى نهاية الأمر إلى ألياف الكربون.

عند وصول درجة الحرارة إلى نحو ٢٥٠ م° يبدأ البولييمر فى التحول إلى شكل حلقى، ثم يتحول عند بلوغ درجة الحرارة ٤٠٠ م° إلى «بولى بيريدينيوسيريدين» وهو مركب حلقى تزدوج فيه الروابط الثنائية ومازال محتفظا بكل ذرات التروجين.



بولي أكريلونتريل

وعندما ترتفع درجة الحرارة عن ذلك يفقد هذا المركب الأخير بعض ذرات الهيدروجين كما يفقد بعض ذرات النتروجين ويتكون منه في نهاية الأمر شبكة من ذرات الكربون وإن كان مازال بها قليل من ذرات النتروجين، وتعرف باسم ألياف الكربون.



بولي بيريدينوبيريدين

ألياف الكربون

وقد استخدمت ألياف الكربون في مختلف الأغراض، واستخدم مزيج منها مع راتينج الإيبوكسي في صنع قطع عالية المتانة ومقاومة للحرارة في الصواريخ وفي سفن الفضاء.

تابع الفصل الثالث

الدائن المخلفة



ثانيا - لدائن وراتينجات مخلقة بالتكثيف

الدائن الأمينية

خيوط البولى أكريلونتريل

ألياف الكربون من خيوط بولى أريلونتريل

لدائن البولى أميد

النايلون

الكابرولاكتام

خيوط النايلون والكابرولاكتام

راتينجات الألكيد

البولى إستر

خيوط البولى إستر

راتينجات الإيبوكسى

البولى كربونات

البولى يوراثان

الباكلايت

السليكونات

اللدائن الأمينية

لدائن اليوريا والميلامين

زاد الاهتمام بلدائن الأمينات بعد الحرب العالمية الأولى، وعلى وجه الخصوص اللدائن المتكونة بتفاعل اليوريا والميلامين مع الفورمالدهيد، وهى لدائن عديمة اللون ويمكن تلوينها بمختلف الألوان.

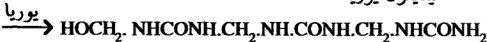
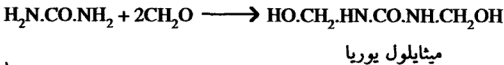
لدائن اليوريا

كانت اليوريا تفصل من بول الحيوانات على هيئة مادة بيضاء، ثم حضرت بعد ذلك لأول مرة بواسطة الكيميائى الألمانى «فوهلر» عام ١٨٢٨، وذلك بتسخين سيانات الأمونيوم.

وتحضر اليوريا اليوم بتسخين النشادر مع ثانى أكسيد الكربون تحت ضغط مناسب (نحو ١٣٠ جو) وعند درجة حرارة ١٨٠ مئوية، فتتكون أولا كربامات الأمونيوم التى تنحل عند تخفيف الضغط إلى يوريا وماء



ويحدث التفاعل بين اليوريا والفورمالدهيد لتكون ثنائى ميثايلول اليوريا التى تتفاعل مع زيادة من اليوريا لتعطى راتينج يتركب من سلاسل طويلة

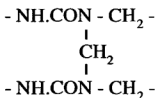


مجموعة مكررة

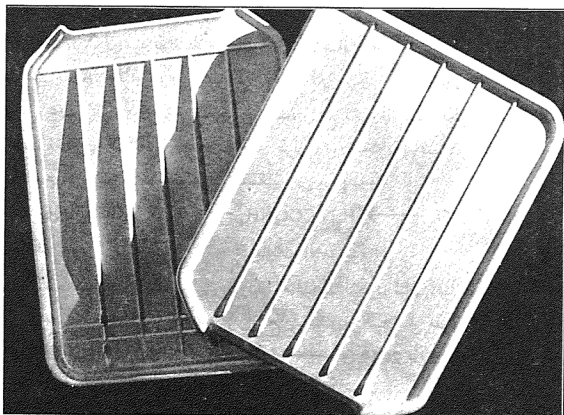
ومن الملاحظ أن مجموعات [- NHCONHCH₂-] تتكرر على طول السلسلة ولذلك يمكن كتابة تركيب الراتنج كما يلى



ويزداد التفاعل بعد ذلك مع الفورمالدهيد حيث تصل السلاسل الطويلة للبوليمر بواسطة مجموعات (-CH₂-) ويتكون بذلك تركيب شبكى ثلاثى الأبعاد



ويتم التفاعل بتحضير محلول من الفورمالدهيد فى الماء بتركيز ٣٥ - ٣٧٪، ثم تذاب اليوريا فى ماء دافئ حتى يصل تركيزها إلى نحو ٦٠٪، ويضاف هيدروكسيد الصوديوم إلى محلولها حتى يصير المحلول قلويا.



أدوات تصفية الماء التى توضع على الأحواض المصنوعة من لدائن اليوريا. وهى تتميز بمتانتها وخفة وزنها. وتقبلها لمختلف الألوان.

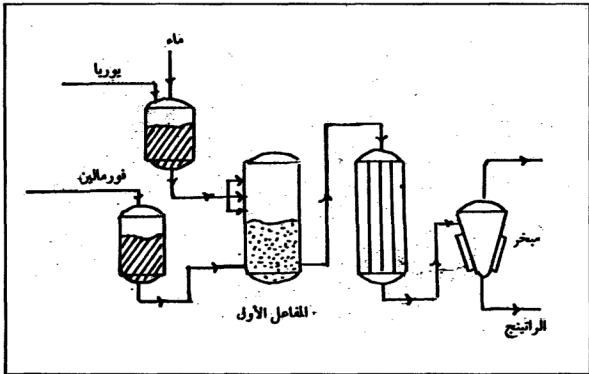
والمفاعل الذى يجرى فيه تكثيف اليوريا مع الفورمالدهيد يتكون من وعاءين، يدفع فى أولهما محلول اليوريا من الجوانب العليا للمفاعل، ويدفع محلول الفورمالدهيد من أسفله ويحتفظ بالحرارة فى هذا المفاعل عند ٧٥°م - ثم ينتقل مخلوط التفاعل إلى الوعاء الثانى وترفع درجة الحرارة إلى نحو ٩٥°م أو أكثر.

وعند انتهاء عملية التكثيف يتم التخلص من الماء الناتج فى التفاعل بالتقطير تحت ضغط مخفض، ثم يصهر الراتينج المتكون ويصفى فى أوعية خاصة ويترك ليتجمد. ومن الممكن الحصول على راتينج اليوريا - فورمالدهيد على هيئة محلول أو على هيئة محلول شرابى القوام.

وتتكون لدائن اليوريا - فورمالدهيد من مادة مألثة ومن الراتينج فيخلط شراب الراتينج مع المادة المألثة مثل دقيق الخشب، وتضاف المادة الملونة، ويعجن الخليط معا فى عجان خاص، مع إضافة مادة مزقة مثل ستيارات الزنك أو استيارات المغنسيوم، ثم تجفف العجينة عند درجة حرارة متوسطة وتطحن فى مطحنة تعمل بكرات الصلب.

وعندما يراد إنتاج لدائن شفافة من اليوريا تستعمل مواد مألثة من ألياف السيلولوز المستخرج من القطن أو الخشب بعد تبيضه.

ويستج من العملية السابقة مسحوق متجانس الحبيبات، يضغط عادة على هيئة أقراص استعدادا لصبه فى قوالب.

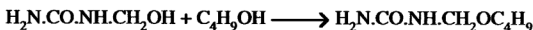


تحضير راتينج اليوريا - فورمالدهيد

وتصنع مواد لاصقة من راتينج اليوريا - فورمالدهيد، ويتم التفاعل في هذه الحالة في وجود قلوى لتكوين الميثايلول يوريا، ثم يضاف حمض لتكوين الراتينج، ويعادل الحمض عند الوصول إلى حد التكاثر المناسب، ويستعمل الراتينج في لصق طبقات الخشب في الخشب الرقائقي، وفي صنع ألواح الفورمايكا وكما مادة مضادة للتجعد في النسيج «anti-crease».

وعند الضغط عند درجة حرارة عالية، تتشكل روابط تصالبيه وينتج تركيب شبكى.

ويمكن أن تتفاعل ميثايلول يوريا مع بعض الكحولات مثل الكحول البيوتيلي لتكوين رابطة إثريّة



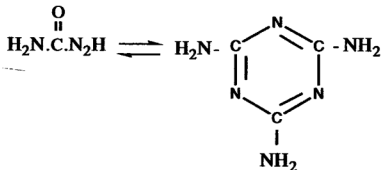
أحادي ميثايلول يوريا

وقد استغلت هذه الإثريات في صنع الطلاءات الفلورية، وذلك بإذابة أحد الأصباغ الفلورية «Fluorescent» في المحلول الشرايى للراتينج الأثيرى ثم تسخينه بالحرارة حتى يتجمد، ثم يسحق ويستخدم بعد ذلك في وسط مناسب لصنع الطلاء أو في الطباعة الملونة.

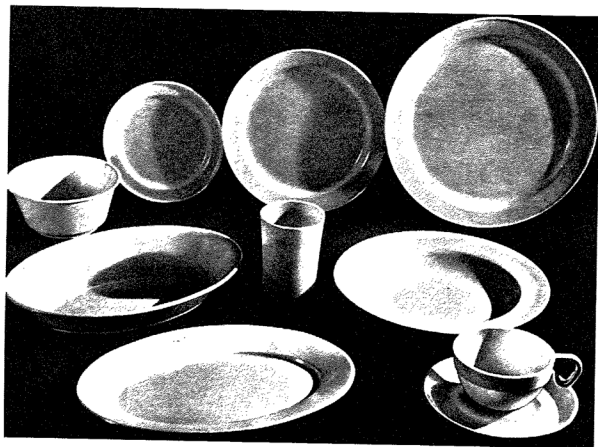
لدائن الميلامين Melamine

الميلامين مركب عضوى حلقي، تتكون حلقاته من ذرات من الكربون والتتروجين، وكان يحضر أصلا من كريد الكالسيوم الذى يحول أولا إلى سياناميد الكالسيوم، ثم إلى الميلامين.

وتعتمد طريقة تخضيره حاليا على تسخين اليوريا عند درجة حرارة عالية تصل إلى نحو ٤٠٠°م وتحت ضغط يصل إلى نحو ١٠٠ جو، وفي وجود عامل حفز مثل الألومنيا.



ويحضر راتينج الملامين - فورمالدهيد، كما فى حالة اليوريا، وقد يطرح فى الأسواق على هيئة سائل يحتوى على نحو ٦٥٪ من المادة الصلبة الناتجة من مرحلة التكاليف الأولى مع الفورمالدهيد، وتختلف هذه السوائل فى نسبة الميلايين إلى الفورمالدهيد، وفى درجة بلمرتها ولزوجتها. كذلك يمكن صنع مساحيق منها يمكن تخزينها لمدة أطول من المحاليل السابقة، ويمكن بعد ذلك إذابتها فى الماء. وتستخدم المحاليل المائية للميلايين - فورمالدهيد فى صناعة ألواح الخشب المضغوط أو الخشب الرقائقى وكذلك فى صناعة الورق وصناعة النسيج، وفى صنع ألواح الفورمايكا.



بعض أدوات المائدة المصنوعة من الميلايين. وهى تقاوم الحرارة والبرى. كما تقاوم فعل الماء المغلى وعصائر الفواكه والخضراوات.

وعند كبس مسحوق الراتينج عند درجة حرارة عالية تتكون روابط تصالبيه بين سلاسل البوليمر ويتحول إلى تركيب شبكى ثلاثى الأبعاد يقاوم فعل المواد الكيميائية وله صفات ميكانيكية جيدة.

وتصنع من الراتينجات الأملنية راتينجات معدلة عبارة عن إثيرات للبيوتانول، وهى تستعمل فى صنع الطلاء لأنها لا تذوب فى المذيبات العضوية، ويمكن إضافتها إلى راتينجات الألكيد أو السليولوز المستعمل فى الطلاء.

راتينجات البولى أميد Polyamide Resins

تنتج بوليمرات البولى أميد بطريقة التكثيف حيث تتفاعل مجموعة الكربوكسيل الحمضية فى أحد الجزئيات مع مجموعة الأمين القاعدية فى جزئ آخر لتكوين مجموعة أميد [-CONH-]، ومن هنا اشتق اسم البولى أميد لتكرار وجود هذه المجموعة فى سلسلة البوليمر.

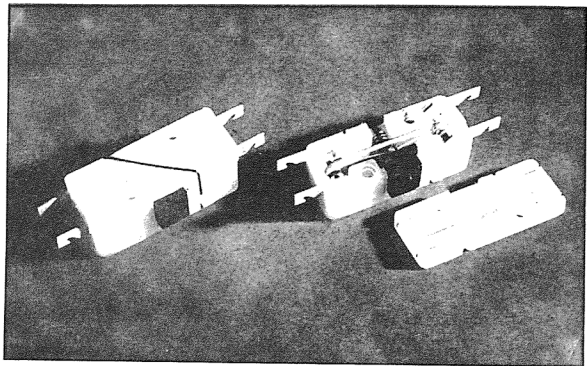
وأهم أنواع بوليمرات البولى أميد هى النايلون والكابرولاكتام، وهى التى ينتشر استعمالها اليوم فى صنع اللدائن والألياف الصناعية.

النايلون Nylon

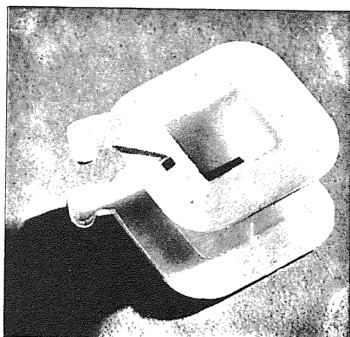
يقترب اسم النايلون باسم الكيميائى الأمريكى «والاس كاروزرس» W.H. Carothers، الذى بدأ بحوئه عن البوليمرات فى شركة «ديسون» الأمريكية E.I. du Pont de Nemours عام ١٩٢٨.

وقد تمكن «كاروزرس» من تكوين بوليمر بتكثيف سداسى مثيلين ثنائى الأمين مع حمض أدبيك عام ١٩٣٥، وأطلق عليه اسم «نايلون ٦٦» وتنطق (سته ستة) لأن جزئياته تتكون باتحاد مادتين تحتوى كل منهما على ست ذرات من الكربون.

وقد بدأ إنتاج هذا البوليمر عام ١٩٣٧ وأنتجت منه بعض الأدوات مثل فرش الأسنان، ولكن إنتاجه الحقيقى بدأ فى الولايات المتحدة عامى ١٩٣٩ - ١٩٤٠، وصنعت منه جوارب السيدات التى فاقت فى جمالها ومتانتها، الجوارب

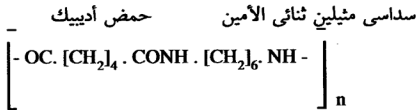
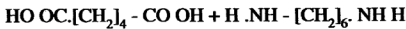


بعض المفاتيح الكهربائية المصنوعة من النايلون



بكرة مصنوعة من النايلون تستخدم في لف الأسلاك في
بعض الأجزاء الكهربائية للطائرات

المصنوعة من الحرير الطبيعي، وبلغت مبيعات هذه الجوارب نحو ٦٤ مليون جوارب في السنة الأولى مما يدل على مدى النجاح السريع الذي حققه هذا البوليمر.



النايلون ٦٦

ويحصل على كل من حمض أدبييك وسداسى مثيلين ثنائى الأمين من البنزين أو من الفينول أو الهكسان الحلقي بطرق بسيطة، وهى مواد تنتج من تقطير الفحم أو البترول.

ويتم التفاعل بين حمض أدبييك وسداسى مثيلين ثنائى الأمين فى وسط من الكحول الميثيلى وفى جو من غاز خامل مثل غاز النتروجين. ويتكون فى هذه الظروف ملح بين الحمض والأمين يعرف باسم «ملح النايلون» «Nylon Salt»، وهو يترسب من الكحول بالتبريد، ثم يرشح بواسطة آلة الطرد المركزى، ويعاد الكحول الميثيلى لاستخدامه فى تكوين الملح من جديد.

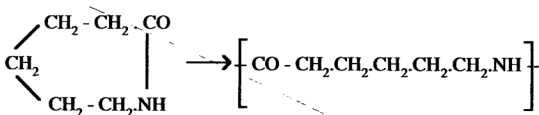
أما ملح النايلون فينقل إلى وعاء خاص ويذاب فى الماء، ثم يدفع إلى وعاء التفاعل ويسخن إلى ٢٧٠°م تحت ضغط نحو ١٥ جو، لتكوين البوليمر بتكرار التكثف بين الجزيئات بواسطة الحرارة وفى وجود قدر صغير من حمض الخليك للتحكم فى طول سلسلة البوليمر.

ويتم تفاعل البلمرة أو التكثيف فى جو من غاز النتروجين منعا لتكوين بوليمر أذكن اللون، حيث إن الأمين المستخدم يتلون باللون البنى عند ملامسته لأكسجين الهواء. وتحتاج عملية التكثيف إلى أكثر من ساعتين.

ويتصاعد البخار من فتحة خاصة فى وعاء التفاعل ، أما بوليمر النايلون فيخرج من فتحة خاصة فى قاع الوعاء على هيئة مصهور يتجمد عند غمره بالماء البارد على هيئة شريط مرن ، ويقطع بآلة خاصة إلى شرائح .

بوليمر الكابرولاكتام

المادة الرئيسية المستخدمة فى تحضير هذا البوليمر هى الكابرولاكتام ، وهو ينتمى إلى مجموعة بوليمرات البولى أميد، ويعرف كذلك باسم البولى أميد - ٦ أو نايلون - ٦ ، لأنه يشبه النايلون فى صفاته ، وتتكون سلسلة البوليمر من وحدات يتكون كل منها من ست ذرات من الكربون



كابرولاكتام

بولى أميد ٦

يحضر بولى أميد - ٦ ، بإضافة بعض الماء (٣٪ بالوزن) إلى الكابرولاكتام فى أوتوكلاف أو مفاعل يعمل بالضغط ، وترفع درجة الحرارة إلى نحو ٢٦٠°م فى جو من غاز النتروجين . وتستغرق عملية البلمرة يوما كاملا ، ويرتفع فيها الضغط داخل المفاعل إلى نحو ٢٠ جو ، وفى نهاية العملية يخفض الضغط تدريجيا ثم يخفف الضغط فى النهاية لإزالة الماء .

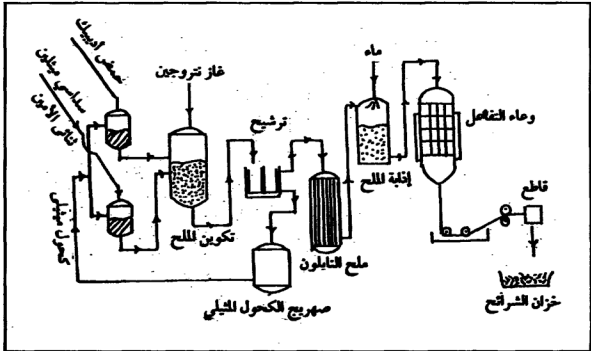
ويخرج البولى أميد على هيئة مصهور يحول إلى خيوط سميكة يتم تجميدها فى الماء ، أو يحول إلى قضبان تقطع إلى أطوال صغيرة ، أو تحبب ، وهى تحتوى عادة على نسبة من الكابرولاكتام الذى لم يتبلر بعد ، ويمكن استخلاصها بعدة طرق .

وبعبأ البولى أميد - ٦ فى أكياس من البولى إيثيلين يتم لحامها فورا ووضعها بعد ذلك فى علب محكمة أو ملحومة ، لأن البوليمر الناتج يمتص الرطوبة سريعا من الهواء .

أنواع أخرى من البولي أميد

هناك نوع آخر من بوليمرات البولي أميد يعرف باسم نايلون ١٠ - ٦ (عشرة - ستة)، وهو يصنع من سداسي مثيلين ثنائي الأمين مع حمض سباسيك الذى يحتوى جزيؤه على عشر ذرات من الكربون.

وتتميز لدائن البولي أميد بصفة عامة بمقاومتها للبرى وللدرجات الحرارة العالية وفعل المواد الكيميائية، ولهذا تصنع منها بعض تروس الآلات وبعض المحاور والكامات المتحركة، فى أجهزة قياس السرعة، وبعض الأجهزة المستخدمة فى المنازل.



خطوات تصنيع النايلون ٦٦

خيوط النايلون والكابرولاكتام

تتضرر خيوط النايلون والكابرولاكتام عادة بصهر البوليمر وهو على هيئة شرائح فى وعاء من الصلب الذى لا يصدأ عند نحو ٢٥٠م، وفى وجود جو من التروجين، حتى لا يتأثر البوليمر بأكسجين الهواء عند هذه الدرجة العالية من الحرارة.

ويدفع مصهور البوليمر بواسطة مضخة خاصة إلى مغزل دقيق الثقوب، وتخرج الشعيرات من المغزل لتقابل تيارا من الهواء البارد، فتتجمد في الحال، ثم تعالج الخيوط ببعض المزلقات وتلف عند درجة حرارة نحو ٢٠٠ مئوية ودرجة رطوبة تصل إلى نحو ٥٠٪. ويتم عادة مط هذه الخيوط إلى أربعة أمثال طولها الأصلي بعد مدة قصيرة من تكوينها.

ويمكن كذلك تكوين هذه الخيوط من مصهور البوليمر الخارج مباشرة من وعاء التفاعل، ولكن يجب في هذه الحالة التخلص من المونومر أولا خاصة في حالة صنع خيوط من بوليمر الكابرولاكتام.

والهدف من شد الخيوط أو مطها بعد تكوينها، هو أن تصبح السلاسل التي تتكون منها جزيئاتها متوازية وأكثر انتظاما، وهذا الانتظام في توزيع السلاسل يزيد كثيرا من متانة الخيوط، وقد تصل متانتها إلى متانة خيوط من الصلب لها نفس السمك.

ولا تتأثر خيوط النايلون بالغسل، وهي لا تمتص الماء، ولا تنكمش بعد غسلها، كما أنها لا تحتاج إلى كي، وهي سريعة الجفاف ولا تنقطع بسهولة عند شدّها.

وتصنع من خيوط البولي أميد عدة أنواع من الأقمشة والمنسوجات كما تصنع منها بعض أنواع السجاد، وبعض البطاطين، وبعض الأدوات المنزلية مثل فرش الشعر وفرش الأسنان.

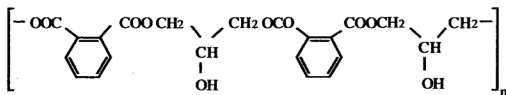
كذلك تصنع منها بعض الخيوط الجراحية والحبال المستخدمة في شد الطائرات الشراعية عند بدء إقلاعها، كما تصنع منها مضارب التنس وتيلة إطارات السيارات، وكثير من ملابس السيدات.

راتينجات الألكيد Alkyd Resins

تخضر هذه الراتينجات بتكثيف الكحولات عديدة الهيدروكسيل مع الأحماض عديدة الكربوكسيل، ولهذا سميت براتينجات الألكيد، وهي كلمة مشتقة من كلمة الحمض acid، وكلمة كحول alcohol، وقد أطلق عليها هذا الاسم الكيميائي

«كينيل» «R.H. Kienle». وتعرف هذه الراتينجات أيضاً باسم «جليتال» «Glyptal» وهو اسم مشتق من اسم الجليسرين.

وأول المواد التي عرفت من هذا النوع حضرها العالم الألماني «برزيلوس» «Berzelius» عام ١٨٤٧، وذلك بتفاعل الجليسرين مع حمض الطرطريك، ولكن أول الراتينجات الصناعية الهامة من هذا النوع، لم تحضر إلا في بداية القرن العشرين، وذلك بتفاعل الجليسرين مع حمض الفثاليك أو مع أنهيدريد الفثاليك، ثم تلا ذلك تحضير بعض راتينجات الألكيد الهامة من الجليسرين وحمض الماليك.



راتينج ألكيد ناتج من تفاعل الجليسرين مع حمض الفثاليك

وقد استعملت في تحضير هذه الراتينجات كحولات أخرى متعددة الهيدروكسيل بدلا من الجليسرين، مثل الصوريبتول، والمانيتول، وبيتا إريثريتول، والجليكول، كما استعملت أيضا بعض الأحماض الأخرى التي تحتوى على مجموعتي كربو كسيل أو أكثر، مثل حمض الطرطريك، أو حمض الستريك، أو حمض الأيزوفثاليك، أو حمض الماليك.

كذلك يمكن استبدال حمض الماليك في هذا التفاعل بالمركب الناتج من إضافته للبتاديين الحلقي، أو بالمركب الناتج من إضافته لبعض التربينات، ويتج من هذه المواد راتينجات ذات خصائص متنوعة.

ويسرى التفاعل بين الصوريبتول والمانيتول، مع الأحماض، بسرعة أكبر من سرعة تفاعل الجليسرين، كما أن كحول البتتا إريثريتول تتجه فيه مجموعات الهيدروكسيل في اتجاهات مختلفة في الفراغ، مما يعجل، بعد تفاعله مع الحمض، بتكوين التركيب الشبكي للبوليمر الناتج ويزيد من صلابته.

ويتم حاليا صناعة مثاث الألوف من الأطنان من هذه البوليمرات، وهي تحضر عادة في أوعية من الصلب الذى لا يصدأ، أو فى أوعية مبطنه بالزجاج.

ويتم تسخين المواد الداخلة فى التفاعل، وهى الكحول والحمض، إما وحدهما، وإما فى وجود مذيب مناسب عند درجة حرارة عالية تقع بين ١٧٥ - ٢٤٠م°، فى وجود غاز خامل مثل النتروجين، لأن أكسجين الهواء يتسبب فى بعض الأكسدة، ويؤدى إلى تكوين منتج أذكن اللون.

ويساعد تيار الغاز الخامل على حمل بخار الماء الناتج فى التفاعل، ويتم التحكم فى درجة البلمرة بقياس درجة اللزوجة.

وبعد انتهاء عملية البلمرة، يتم التخلص مما تبقى من الماء الناتج من عملية التكتيف، ومن المواد غير المتفاعلة بعملية تعرف باسم «التقطير الإيزوتروبي» فيضاف الزايلين إلى خليط التفاعل وعند تقطيره تحمل أبخرته معها بعض هذه المواد. ويلي ذلك التقطير تحت ضغط مخلخل للحصول على راتينج الألكيد نقيا.

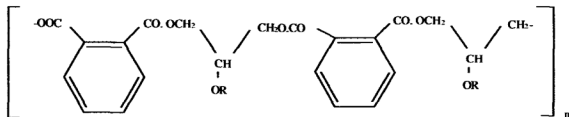
ونظرا لأن أغلب راتينجات الألكيد تستعمل على هيئة محاليل، فيمكن تبريد ناتج التفاعل وتحضير المحلول فى نفس الوقت، والمذيبات المستعملة عادة فى تكوين هذه المحاليل هى البنزين أو الطولوين، وتصل نسبة الراتينج فى المحلول إلى نحو ٥٠ - ٧٠٪ من وزن المحلول.

وراتينج الألكيد الصلب مادة شفافة عديمة اللون تقريبا، ويصعب تسويقها فى هذه الصور لأنها هشّة ويصعب استخراجها من الأوعية الحاملة لها.

وهذه الراتينجات ذات أهمية قليلة فى صناعة اللدائن لأنها لا تصبح جامدة تماما فى درجات الحرارة العالية رغم أنها تعد من مجموعة اللدائن الجامدة حراريا، ولكنها ذات أهمية خاصة فى صناعة الطلاء، فهى تتميز بلمعتها وبمقاومتها للعوامل الجوية، وقدرتها العالية على الالتصاق بالأسطح، كما أنها لا تتأثر بالمذيبات أو بالمواد الكيميائية، فيما عدا القلويات التى تسبب تحللها.

ويمكن تحضير راتينجات ألكيد معدلة، وذلك بخلطها بنحو ٣٠ - ٥٠٪ من وزنها ببعض الزيوت الجفوفة مثل زيت بذرة الكتان، أو زيت فول الصويا،

ويحدث في هذه الحالة تفاعل بين الحمض الدهنى للزيت مع مجموعة الهيدروكسيل الحرة فى الراتينج، ويؤدى ذلك إلى زيادة مرونة راتينج الألكيد.



راتينج ألكيد معدل حيث تمثل R جزء الحمض الدهنى

وعادة ما يضاف إلى هذه الراتينجات المعدلة مواد مجففة مثل بعض مركبات الكوبالت أو المنجنيز

ولا يخلط الزيت بالراتينج مباشرة، ولكن يتم أولاً خلط الزيت مع الجليسرين، ثم يعالج الخليط بالجير لتكوين أحادى الجليسريد، وبعد ذلك يضاف إليه الحمض الداخلى فى التفاعل. وتستعمل هذه الراتينجات المعدلة فى عمليات الطلاء.

ويمكن أيضاً زيادة صلابة راتينجات الألكيد بإضافة حمض المالىيك أو الفئورماريك وهى أحماض غير مشبعة، أو زيادة مرونتها بإضافة أحماض مشبعة مثل حمض السكسينيك أو حمض أدبيك.

ويمكن خلط راتينجات الألكيد مع راتينجات اليوريا أو الميلاين لاستعمالها فى بويات الفرن، كما يمكن خلطها بالبولى ستايرين لتعطى طبقة سريعة الجفاف وشديدة اللمعان.

وتستخدم راتينجات الألكيد فى طلاء بعض الأدوات المنزلية مثل الغسالات والثلاجات، كما تستخدم بعد خلطها بالألياف الزجاجية فى صناعة القوارب وغيرها.

راتينجات البولى إستر Polyester Resins

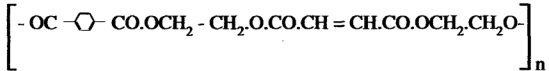
تشمل هذه المجموعة الراتينجات الناتجة من تفاعل الأحماض ثنائية الكربوكسيل مع الكحولات ثنائية الهيدروكسيل.

وتتكون الراتينجات الرئيسية فى هذه المجموعة بتفاعل حمض المالىك أو حمض الفيوماريك، وهى أحماض غير مشبعة ثنائية الكربوكسيل، مع جليكول الإثيلين أو جليكول البروبيلين، وهى كحولات ثنائية الهيدروكسيل.

ويتم التفاعل بين الحمض والكحول بتسخينهما معا عند درجة ٢٠٠ م° فى وعاء، من الصلب الذى لا يصدأ، وتراقب درجة البلمرة الناتجة من التكثيف بضبط درجة الحرارة وبمراقبة رقم الحمض ودرجة لزوجة وسط التفاعل.

وفى نهاية التفاعل يدفع الراتينج الناتج فى خلاط تبريد، وتضاف إليه المواد المساعدة اللازمة لتكوين التركيب الشبكي ثلاثى الأبعاد، وهى عادة ما تكون الستايرين أو مشتقات المثل ميثاكريلات.

ويحضر نوع من البولى إستر بتفاعل جليكول الإثيلين مع حمض المالىك وانهديد الفتاليك، وتكرر الوحدات التالية فى سلسلة الراتينج الناتج.



ويساعد الستايرين وغيره من المواد غير المشبعة على تحويل لدائن البولى إستر إلى لدائن جامدة حراريا، أى أنها تصلب عند تسخينها وتصبح غير قابلة للذوبان أو الانصهار.

ويمكن زيادة مرونة الراتينج بإضافة أحماض مشبعة بنسبة قليلة مثل حمض أدبيك، والراتينجات الناتجة لا تعامل كما فى حالة راتينجات الألكيد بزيوت أخرى، أو بأحماض، وذلك لأنها تتصلب فى درجات الحرارة العادية دون الحاجة إلى استعمال الضغط، بشرط وجود عامل حافز يساعد على هذا التصلب مثل بعض فوق الأكاسيد العضوية.

وعادة ما يتم إحداث تصلب الراتينج الناتج من هذا التكثف عند درجة حرارة الغرفة بإضافة فوق أكسيد إثيل مثيل كيتون، أو بإضافة صابون فلزي مثل نفتينات الكوبلت، ويتم هذا التصلب في وقت قصير نسبيا.

وهناك أنواع من راتينجات البولى إستر التى يمكن اشتعالها إذا مسّها اللهب، ولكنها تنطفئ في الحال بمجرد إبعاد اللهب عنها، ويمكن تسميتها بالراتينجات ذاتية الانطفاء، ورغم قابلية هذه الراتينجات للاشتعال إلا أنها تمنع انتشار الحرائق بمجرد إبعاد النار عنها.

وعادة ما تضاف إلى هذه الراتينجات مواد مقاومة للاشتعال مثل بعض المركبات الهالوجينية أو مثل أكسيد الزرنيخوز أو أكسيد الأنثيمون. وفي بعض الأحيان يستعمل في عملية التكثيف المكونة للراتينجات المذكورة، أحد الأحماض العضوية المقاومة للحريق مثل حمض سداسى كلورو - أندومثيلين - ترا هيدروفتاليك.

كذلك تزداد مقاومة راتينجات البولى إستر لفعل الكيميائيات عندما يدخل في تركيبها مركبات البسفينول Bisphenol بدلا من بعض وحدات الجليكول، وهى تتصف كذلك بمقاومتها للحرارة.

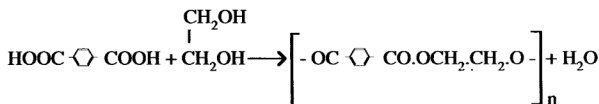
وكثيرا ما تضاف إلى هذه البوليمرات بعض المواد المائلة، مثل ألياف الزجاج، أو الأسبستوس، أو ألياف القطن، وقد يضاف لها أحيانا مواد أخرى مثل الطفل أو الطباشير لزيادة صلابتها ومقاومتها للصدمات، والإقلال من تكلفتها، وعادة ما تضاف المادة المائلة قبل تصلب البوليمر.

وتستعمل لدائن البولى إستر المقواة بألياف الزجاج أو الأسبستوس في صنع الجدران الفاصلة في بعض المنازل، وهى تتميز بخفة وزنها وبصلابتها ويقدرتها العالية على مقاومة الصدمات، ولذلك تصنع منها بعض الأجزاء الخارجية في هياكل السيارات، وهياكل بعض الزوارق الرياضية، كما قد تصنع منها بعض الأحواض وأحواض الاستحمام (البانيو)، وغيرها.

أما راتينجات البولى إستر اللدنة حراريا فتصنع بتكاثف جليكول الإثيلين مع حمض ترفتاليك، وهى تشكل على هيئة حبيبات صغيرة يمكن استخدامها فى صنع كثير من الأدوات بطريق الصب أو البثق extrusion أو بتشكيلها على هيئة رقائق، واستخدامها فى صنع أنواع من الطلاء، ولكن أهم استخداماتها يتركز فى صناعة بعض ألياف النسيج.

خيوط البولى إستر

تصنع خيوط البولى إستر من الراتينج الناتج من تكاثف حمض ترفتاليك مع جليكول الإثيلين. وعادة ما يستعمل فى هذا التفاعل إستر الحمض مع الكحول المثيلى، وهو تريفثاليت المثل، وذلك لأن هذا الإستر يمكن الحصول عليه على درجة عالية من النقاوة بتقطيره تحت ضغط مخفف.



ويتم تفاعل التكثيف بمزج جزأين من جليكول الإثيلين بجزء من تريفثاليت المثل فى وجود عامل مساعد مثل بعض أملاح القصدير، وتسخين الخليط عند ٢٠٠م، ثم ترفع درجة الحرارة إلى نحو ٢٨٠م مع تخفيف الضغط الواقع على خليط التفاعل للتخلص من الكحول المثيلى الناتج من عملية التكثيف، وكذلك للتخلص من جليكول الإثيلين الزائد عن حاجة التفاعل.

ويتم تفريغ الناتج بسرعة حتى لا ينحل بالحرارة ويصب على هيئة صفائح تبرد بالماء وتقطع إلى مكعبات صغيرة ويتم تجفيفها.

ويتم بعد ذلك صهر البوليمر الناتج بعيدا عن أكسجين الهواء، ثم يدفع المصهور خلال مغزل دقيق الثقوب وتبرد بالهواء، ثم تلف الشعيرات الناتجة على هيئة خيوط تمط بعد ذلك إلى خمسة أمثال طولها الأسمى.

وقد قامت شركة الصناعات الكيمائية الإمبراطورية (I.C.I.) الإنجليزية بصنع هذه الخيوط وأطلقت على النسيج الناتج منها اسم «تريلين» «Terylene»، وقد

استخدمت الخيوط الطويلة من التريلين فى صنع منسوجات مثل بدل الرجال وملابس النساء، كما صنعت منها الشباك والحبال وبعض الأحزمة، والخيام، واستخدمت كذلك فى صنع «التيلة» فى إطارات السيارات.

وتقطع الألياف الطويلة على هيئة ألياف قصيرة يتم غزلها بعد ذلك ليعطى نسيجاً مشابهاً للصوف، استعمل كذلك فى صنع المعاطف وبدل الرجال، وأطلق عليه فى الولايات المتحدة اسم «داكرون» «Dacron».

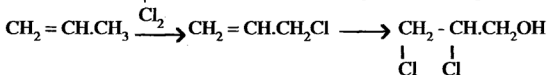
وخيوط التريلين والداكرون لا تمتص الماء وتقاوم البلل ويمكن غسلها ثم تجفيفها فى الهواء ليستاقط منها الماء وهى عملية تعرف باسم «Drip Dry»، وهى لاحتياج إلى كى، ولهذا يصنع منها كثير من الستائر والمقروشات.

راتينجات الإيبوكسى Epoxy Resins

أنتجت راتينجات الإيبوكسى على نطاق واسع بعد عام ١٩٥٠، عندما أصبح مركب إيبكلوروهدرين متوفراً كنتاج ثانوى فى صناعة الجليسرين من غاز البروبيلين.

وتحضر راتينجات الإيبوكسى أساساً بتفاعل إيبكلوروهدرين مع بعض مركبات البسفينول المحتوية على مجموعتى هيدروكسيل، والتي تحضر بتفاعل الفينول مع بعض الألدهيدات أو الكيتونات.

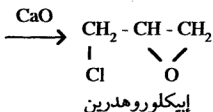
ويتكون إيبكلدروهدرين عند تفاعل غاز البروبيلين مع الكلور عند درجة حرارة ٥٠٠ مئوية، وينتج فى هذا التفاعل أولاً كلوريد الآليل، الذى يحول بعد ذلك إلى كحول الآليل ثم إلى مركب ثنائى كلوروهدرين. ويتحول هذا المركب الأخير إلى إيبكلوروهدرين عند معاملته بأكسيد الكالسيوم.



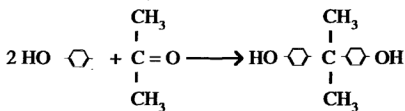
بروبيلين

كلوريد الآليل

ثنائى كلوروهدرين



وأهم مركبات البسفينول المستخدمة فى تحضير راتينجات الإيبوكسى هو مركب «بسفينول A» (Bisphenol A)، وهو يحضر بتفاعل الفينول مع الأسيتون حيث يرمز الحرف «A» إلى الأسيتون

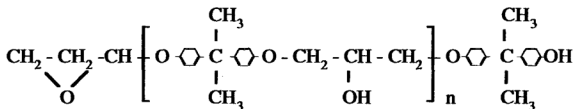


فينول

أسيتون

بسيفول A

وعند تكثف إيبكلوروهدين مع البسفينول (A) يتكون راتينج الأيبوكسى حيث تتكرر فيه الوحدات التالية الموضوعة بين القوسين عديداً من المرات.

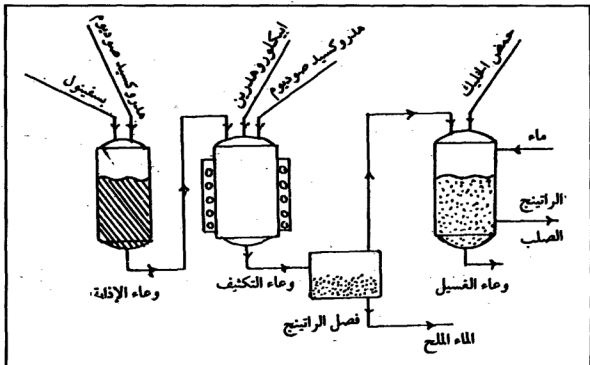


راتينج الإيبوكسى

ويحضر راتينج الأيبوكسى صناعيا بإذابة البسفينول أولاً فى محلول هيدروكسيد الصوديوم يبلغ تركيزه نحو ١٠٪، ثم يرشح هذا المحلول، ويدفع بعد ذلك إلى جهاز التكثيف حيث يضاف إليه الأيبكلوروهدين وقدر آخر من محلول هيدروكسيد الصوديوم على دفعات.

وترفع درجة حرارة خليط التفاعل إلى نحو ١٠٠م°. وعند انتهاء عملية التكثيف ينفصل الراتينج المتكون عن المحلول المائى الذى يحتوى الآن على ملح كلوريد الصوديوم الناتج من عملية التكثيف.

ويسحب المحلول المائى ثم ينقل الراتينج إلى وعاء للغسيل حيث تعادل آثار القلوى المستخدم فى التفاعل بواسطة محلول مخفف من حمض الخليك لا يزيد تركيزه على ٨٪ تقريباً، ثم يغسل الراتينج بعد ذلك بالماء الساخن ويتم التخلص من الماء.



تحضير راتينج الإيبوكسي

ويختلف الوزن الجزيئي للراتينج باختلاف نسب كل من الإبيكلوروهيدرين والبسفينول الداخلة في التفاعل، وعندما يكون الوزن الجزيئي للراتينج صغيراً نسبياً أى أكثر قليلاً من ٤٠٠، فإنه يكون سائلاً أو على هيئة مادة لزجة. أما الراتينجات ذات الوزن الجزيئي الكبير الذي قد يصل إلي نحو ٣٠٠٠، فهي تكون صلبة وجامدة ولها لون أصفر ضارب إلى البني.

وتحضر بعض راتينجات الإيبوكسي من مركبات حلقة اليقاتية، وهي عادة ما تكون منخفضة اللزوجة، ولكنها عندما تتحول إلى الشكل الشبكي ثلاثي الأبعاد نتيجة لوجود روابط تصالية بين سلاسلها، تصبح مقاومتها للحرارة عالية تماماً.

وكذلك هناك راتينجات إيبوكسي يطلق عليها اسم الراتينجات المعدلة، ويدخل في تركيبها بعض الأحماض الدهنية طويلة السلسلة حيث تتفاعل مع مجموعات الهيدروكسيل الموجودة بالراتينج. وقد تضاف إلى هذه الراتينجات بعض راتينجات الميلايين أو بعض السليكونات.

وراتينجات الإيسوكسى السائلة أو ذات اللزوجة القليلة، يمكن تحويلها إلى تركيب شبكى ثلاثى الأبعاد عند تكثيفها على البارد مع بعض البولى أمينات، مثل «داى إثيلين ترائ أمين»، وهى عندئذ تتحول إلى شكل جامد شديد الصلابة.

وعادة ما تباع مثل هذه الراتينجات فى عبوتين منفصلتين، تحتوى إحدهما على الراتينج السائل أو قليل اللزوجة، وتحتوى الأخرى على البولى أمين الذى يعرف باسم «المصلد» «Hardner»، وعند خلط محتويات العبوتين معا يتحول الراتينج فى درجة حرارة الغرفة إلى جسم جامد وصلب.

أما راتينجات الإيبوكسى الأخرى، فهى تحتاج إلى خلطها مع بعض الأحماض العضوية أو مشتقاتها مثل أنهيدريد حمض المالىك أو أنهيدريد حمض الفثالىك، تم تسخينها بعد ذلك فى درجة حرارة لا تزيد على ١٥٠°م.

ومن أهم خواص راتينجات الإيبوكسى قدرتها العالية على الالتصاق بالفلزات أو بالزجاج، وقد استعملت بعض هذه الراتينجات فى نقل صخور معبد أبى سمبل فى جمهورية مصر العربية.

كذلك تتميز هذه الراتينجات بعدم انكماشها عند تصلبها، وعدم تأثرها بالقلويات، كما أنها يمكن خلطها براتينجات أخرى، وتستخدم كذلك فى صنع الطلاء، وهى تعطى أغشية ذات مرونة عالية وتتصف بمقاومتها الجيدة لفعل المواد الكيميائية، وتستخدم أحيانا فى تثبيت بعض البوليمرات الأخرى مثل بوليمر بولى كلوريد الفايثيل PVC.

كذلك استعملت راتينجات الإيبوكسى فى تغطية السطح الداخلى لعلب حفظ الطعام، وصهاريج الجازولين فى السيارات، كما استعملت فى صنع الخزانات والأنابيب، وفى صنع أجسام الطائرات بعد خلطها بألياف الزجاج.

البولى كربونات Polycarbonates

يمكن اعتبار البولى كربونات على أنها من مجموعة راتينجات البولى إستر فهى تعد من إسترات حمض الكربونيك، وهى تخضع بتفاعل مركبات البسفينول

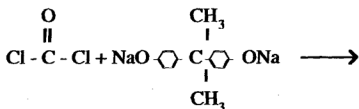
مع كلوريد الكربونيل المعروف باسم الفوسجين، وهو غاز سام يستعمل فى الحرب العالمية الأولى.

والبسفينول الذى يغلب استعماله فى تحضير البولى كربونات، هو بسفينول (A) الناتج من تفاعل السفينول مع الإسيون، وسبق ذكره عند تحضير راتينجات الإيبوكسى.

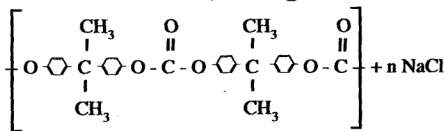
ويستج فى التفاعل حمض الهيدروكلوريك، ولذلك تضاف مادة قلوية لمعادلة هذا الحمض وللمساعدة على إتمام التفاعل.

وتتم عملية التحضير بإذابة البسفينول فى محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم، ويراعى أن تكون كمية الهيدروكسيد أكثر قليلا من الكمية النظرية التى تتطلبها معادلة التفاعل.

وبعد ترشيح المحلول، ينقل إلى وعاء التفاعل ثم يمرر فيه غاز الفوسجين الذى يتفاعل مع ملح الصوديوم للبسفينول ويتكون بوليمر البولى كربونات



ملح الصوديوم للبسفينول A الفوسجين

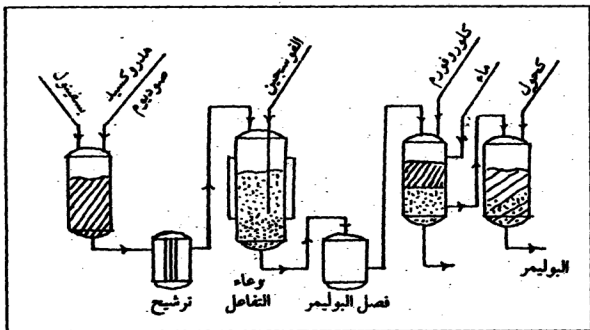


البولى كربونات

ويساعد هيدروكسيد الصوديوم على معادلة حمض الهيدروكلوريك كما أنه يتفاعل مع الزيادة من الفوسجين الذى لم يدخل فى التفاعل.

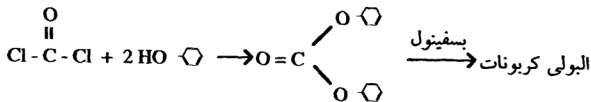
وتذاب البولى كربونات الناتجة بعد ذلك فى مذيب مثل الكلوروفورم أو كلوريد المثلين، وهى مذيبات لا تمتزج بالماء، ثم يغسل المحلول جيداً بالماء حتى يتم التخلص من آثار القلوى. وترسب البولى كربونات من المحلول بإضافة الكحول، وهى تنفصل منه عادة على هيئة بلورات ترشح ثم تجفف.

ويمكن استخدام قواعد عضوية فى هذا التفاعل بدلاً من هيدروكسيد الصوديوم، مثل البيريدين، ولكن إعادة استخدام البيريدين فى تفاعل تال يمثل مشكلة إلى حد ما، حيث يتطلب الأمر استعمال هيدروكسيد الصوديوم لفصل البيريدين من ملحه مع حمض الهيدروكلوريك، ثم تقطيره بعد ذلك لفصله عن الماء.



الخطوات الرئيسية فى تحضير البولى كربونات

ويمكن تحضير البولى كربونات بطريقة أخرى تعرف باسم «الأسترة المتبادلة» فيفاعل أولاً الفينول المعتاد مع غاز الفوسجين فى الوسط القلوى لتكوين كربونات ثنائى الفينيل، ثم يضاف إليها بعد ذلك مركب البسفينول (A)، فيتم التبادل بينهما حيث تتكون بولى كربونات البسفينول وينفصل الفينول مرة أخرى.



كربونات ثنائى الفينيل

ويمكن فصل الفينول الناتج بهذه الطريقة بواسطة التقطير، ولكن هذه الطريقة تتضمن عدة صعوبات، منها صعوبة تفريغ البوليمر الناتج من وعاء التفاعل، حتى وهو ساخن لأنه يكون على اللزوجة.

ورائيج البولى كربونات من النوع اللدن حراريا، وهو عادة ينتج على هيئة حبيبات شفافة لا لون لها، أو قد تلون بألوان خاصة حسب الحاجة. وتعتمد لزوجة مصهور البولى كربونات على الوزن الجزيئى للبوليمر، وتحدد لزوجته طريقة استعماله، فالبوليمر منخفض اللزوجة يستعمل فى تحضير الأدوات عن طريق الصب فى قوالب، أما البوليمر على اللزوجة فيستخدم فى صنع الأدوات بطريقة البثق.

كذلك تستخدم محاليل البولى كربونات عالية اللزوجة فى مذيب مناسب مثل الكلوروفورم أو كلوريد الميثيلين، فى صنع بعض الأفلام والأغشية الرقيقة أو الألواح.

وعادة ما تضاف إلى البولى كربونات مواد أخرى تساعد على ثباتها الحرارى، وقد تقوى بالألياف الزجاجية أو تضاف إليها بعض المواد التى تمنع احتراقها.

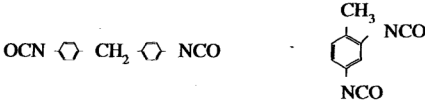
وهى تتميز بصفة عامة بمقاومتها العالية للحرارة وللصدمات، ولا تتأثر بتقلبات الجو، وتستعمل فى صنع بعض أجزاء السيارات والطائرات مثل لوحات القيادة بها، كما تستعمل فى صنع بعض الأدوات الطبية وبعض الأجهزة الكهربائية والإلكترونية. وقد تشكل على البارد بسحبها على درافيل.

البولى يوراثان Polyurethane

تخضر لدائن البولى يوراثان على عدة أشكال، فمنها الرغوى على المرونة مثل الأسفنج، ومنها الرغوى الأقل مرونة، ومنها أيضا غير الرغوى الذى يصلح للصب أو البثق.

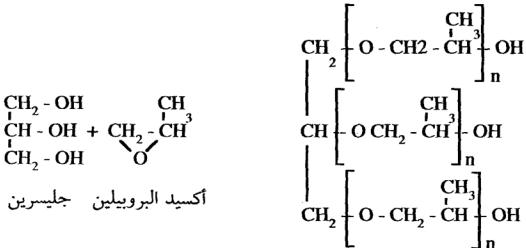
وتخضر لدائن البولى يوراثان عادة بتفاعل مركب يحتوى على مجموعتين أو أكثر من مجموعات الأيزوسيانات مع مركب يحتوى على ذرة هيدروجين نشيطة كما فى الجليكولات أو غيرها من المركبات عديدة الهيدروكسيل.

ومن أمثلة مركبات الأيزوسيانات المستخدمة فى تحضير هذه اللدائن المركب المعروف باسم «ثنائى أيزوسيانات الطولين» «Toluenediisocyanate» ويرمز له بالرمز «TDI»، وهى الأحرف الأولى من اسمه باللغة الأجنبية، وكذلك مركب «ثنائى أيزوسيانات ثنائى فينيل الميثان»، ويرمز له بالرمز «MDI»



ثنائى أيزوسيانات ثنائى فينيل الميثان ثنائى أيزوسيانات الطولين

أما المركبات متعددة الهيدروكسيل فعادة ما يمثلها المركب الناتج من تفاعل الجليسرين مع أكسيد البروبيلين، ويعرف باسم «بولى أكسى بروبيلين ترايول»



أكسيد البروبيلين جليسرين

بولى أكسى بروبيلين ترايول

ويتم تحضير البولى يوراثان الرغوى، الذى يعرف باسم «الأسفنج الصناعى» بخلط البولى أكسى برويلين ترايول مع ثنائى أيزوسيانات الطولين فى وجود الماء وبعض المواد الأخرى، مثل بيوتيل القصدير وثلاثى إيثيلامين التى تعمل كمواد منشطة للتفاعل.

كذلك يضاف إلى الخليط مركب هالوجينى مثل ثلاثى كلوروفلوروميثان CCl_3F وهو سائل ذو درجة غليان منخفضة يبدأ فى التبخر عند بدء التفاعل، وهو يساعد على نفخ البولى يوراثان الناتج وتكوين الرغوة.

وعادة ما يضاف إلى خليط التفاعل أحد مركبات السليكون، وذلك للتحكم فى لزوجة خليط التفاعل، ويساعد على تجانس خلايا الرغوة فى أثناء تكوينها.

وعند استخدام مركب ثنائى أيزوسيانات ثنائى فثيل الميثان فى هذا التفاعل، ينتج بولى يوراثان أقل مرونة، وفى غياب الماء ينتج بولى يوراثان غير رغوى.

وتحضر لدائن البولى يوراثان غير الرغوية على هيئة حبيبات تصلح للصب فى قوالب أو للبتق مثلها فى ذلك مثل اللدائن اللدنة حرارياً، وهى تتصف بمقاومتها للزيوت والهيدروكربونات الأليفاتية.

أما البولى يوراثان الرغوى المرن الذى يسمى بالأسفنج الصناعى فينتج عادة على هيئة ألواح مختلفة السمك، ومنها نوع يحضر بتفاعل الأيزوسيانات مع بولى إستر ويعرف باسم «اليوراثان الإسترى»، وهذا النوع يتميز بقوة شده وبمتانته.

كذلك هناك نوع من البولى يوراثان يحضر بتفاعل الأيزوسيانات مع بولى إثير، ويعرف باسم «اليوراثان الإثيرى»، وهو يتميز بمرونته العالية.

وتستخدم هذه الرغويات المرنة فى التغليف وتكسية بعض المنسوجات وفى التنجيد، وفى صنع مقاعد السيارات والطائرات وفى غير ذلك من الأغراض.

أما رغوة البولى يوراثان الأقل مرونة، والتى يدخل فى تركيبها ثنائى أيزوسيانات ثنائى فثيل الميثان، فهى تصنع على هيئة كتل كبيرة الحجم، وتستخدم فى صناعة الجدران فى أعمال البناء الجاهز، كما تستخدم فى صناعة السيارات والثلاجات والأثاث وغيرها.

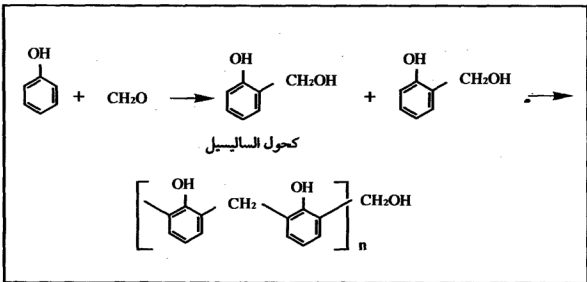
الباكلليت Bakelite

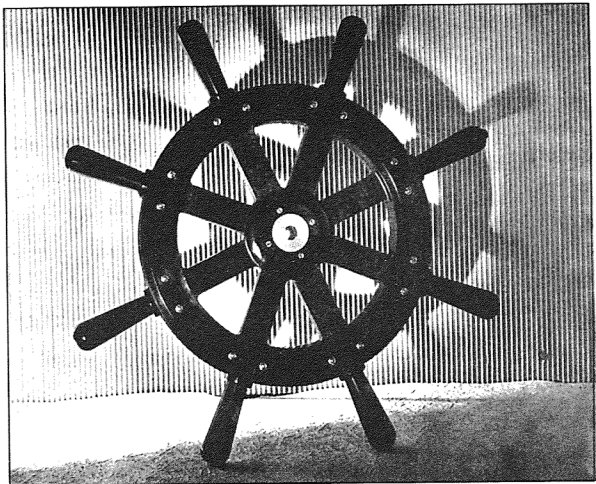
قام العالم البلجيكي «ليوبيكلاند» «Leo H. Backeland» والمقيم بالولايات المتحدة، عام ١٩٠٥، بدراسة الراتينجات الناتجة من تفاعل الفينولات مع الألدهيدات والكيثونات، وتمكن نتيجة لهذه الدراسة من تحضير الباكلليت عام ١٩٠٧، وتم تصنيعه بعد ذلك عام ١٩١٠.

وقد استعملت بعض راتينجات الفينول فى ذلك الحين على هيئة لاكيات وورنيشات، ولكن أول مسحوق استعمل فى الصب لم يظهر إلا فى نهاية عام ١٩١٦.

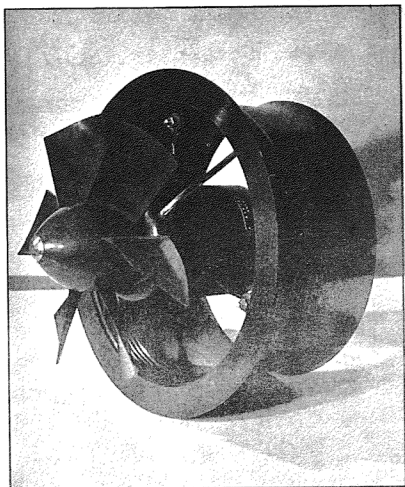
وعادة ما يستعمل الفينول فى تحضير هذه الراتينجات، وإن كانت فينولات أخرى مثل الكريزول أو الريزورسينول قد استعملت بتكثيفها مع الفورمالدهيد وبصفة عامة يعتمد ناتج التفاعل على نسب المواد المتفاعلة، وعلى درجة الحرارة، وعلى نوع العامل المساعد المستخدم فى عملية التكثيف.

ويتم التفاعل أولاً بين الفينول والفورمالدهيد لتكوين كحول الساليسيل على الأغلب، الذى يتكاثف بعد ذلك مع نفسه بفقد جزيء من الماء لتكوين ناتج له صفات الراتينج وتكرر فيه الوحدات على طول السلسلة.

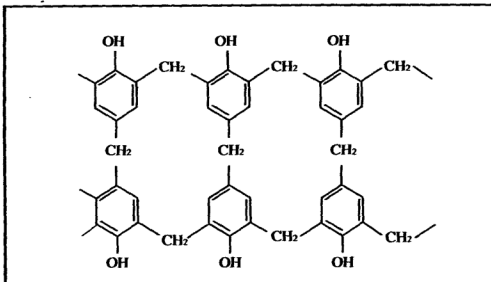




قياسيفلا ناعلاا نه قدهنحه تاهأ



وفى وجود مزيد من الفورمالدهيد أو أى مادة تعطى الفورمالدهيد مثل الهكسامثيلين تترامين يتحول الراتينج بالضغط والحرارة إلى تركيب شبكى ثلاثى الأبعاد أى يصبح جامدا حراريا ولا يتأثر بالحرارة أو بالماء أو المذيبات .



وعند استخدام عامل مساعد قلوئى فى عملية التكتيف ينتج راتينج يعرف باسم «الريزول» «Resol» وهو يتحول إلى تركيب شبكى بالضغط والحرارة دون الحاجة إلى إضافة مواد أخرى .

أما عند استخدام عامل مساعد حمضى، فيتكون راتينج يعرف باسم «النوفولاك» «Novolak» يذوب فى الكحولات وفى الإسترات، وهو لدن حراريا ولا يتحول إلى شكل شبكى وحده بالحرارة، ولكن يلزم إضافة مزيد من الفورمالدهيد أو بعض الهكسامثيلين تترامين لتحويله إلى مادة جامدة حراريا .

ويتم التفاعل بخلط الفينول مع محلول الفورمالدهيد فى الماء (الفورمالين وتركيزه ٣٧ - ٤٠٪)، فى أوعية من الصلب الذى لا يصدأ أو فى أوعية من النحاس أو النيكل أو حديد الزهر، ثم يسخن خليط التفاعل ويضاف العامل المساعد على التكتيف الذى يكون قاعدة مثل النشادر أو هيدروكسيد الصوديوم، أو قد يكون حمضا مثل حمض الكبريتيك أو حمض الألوكساليك .

وترفع درجة حرارة الخليط إلى ١٠٠°م، ويستمر التسخين عند هذه الدرجة حتى تصل نسبة التكتيف إلى الدرجة المطلوبة، وعادة ما تصل مدة التسخين إلى

نحو ساعة فى وجود القواعد، ولكنها تحتاج إلى وقت أطول فى وجود الأحماض، وقد يحتاج الأمر إلى إجراء التكثيف تحت الضغط.

ويتكون ناتج التفاعل من راتينج شبه سائل وبعض الماء، ويبرد هذا المزيج إلى نحو ٦٠م ثم تسحب طبقة الماء إما بطرق ميكانيكية أو عن طريق التقطير تحت ضغط مخلل.

وراتينج اليزول المتكون فى وجود قاعدة يتجمد عند نحو ١٠٠م ولذلك يجب سحب الراتينج من وعاء التكثيف بسرعة قبل أن يجمد، وصبه فى صوانى خاصة، أو يضاف إليه الكحول لتكوين ورنيشات ومواد لاصقة تستعمل فى صنع اللدائن الرقائعية وغيرها.

أما راتينج النوفولاك المتكون فى وجود حمض، فيمكن تسخينه إلى أعلى من ١٠٠م دون أن يتجمد، ولكن درجة ليونته تزداد تدريجيا بالحرارة وعند الوصول إلى الدرجة المناسبة يصب الراتينج على صوانى خاصة ويترك ليتجمد.

وتتضمن الخطوة التالية طحن الراتينج إلى مسحوق متجانس الحبيبات وخلطه بإحدى المواد المائلة مثل مسحوق الخشب، وقد تصل نسبة المادة المائلة إلى نحو ٥٠٪ من وزن الراتينج، وعند هذه الخطوة تضاف المواد التى تعجل تكوين الشكل الشبكي مثل الهكسا مثيلين تترامين وبعض المواد المساعدة الأخرى مثل ستيرات الكالسيوم، كما تضاف فى هذه المرحلة المواد الملونة أو الأصباغ.

ويجب خلط هذه المكونات معا بصورة جيدة، ويتم ذلك عادة بواسطة سلندرات تدور حول محورها، والغرض من مثل هذه العملية بجانب إحكام خلط مكونات الخليط، هو إحداث بعض التعديل فى تركيب الراتينج «Curing».

وفى نهاية هذه العملية يتحول الخليط السابق إلى شريحة سميكة يعاد طحنها مرة أخرى إلى مسحوق متجانس الحبيبات، يصبح صالحا لعمليات الكبس والصب فى قوالب.

والمواد المائلة قد تكون على هيئة خيوط من الأسبستوس أو خيوط من سليولوز القطن أو مسحوق بعض المعادن، وهى تزيد من الصلابة الميكانيكية للأدوات المصنوعة من هذه الراتينجات مثل أجهزة التليفون وكبائن الراديو والتلفزيون وبعض الأجهزة الكهربائية الأخرى.

وتستخدم راتينجات الريزول فى صنع الخشب الرقائقى وكذلك فى صنع الخشب المضغوط، كما تستعمل كمادة رابطة للرمل عند صب الفولاذ.

وتستعمل كذلك راتينجات الفينول - فورمالدهيد فى صنع أنواع من الطلاء، وفى هذه الحالة يحتوى الفينول المستخدم على مجموعة ألكيل فى الحلقة الأروماتية، ومن أمثلة ذلك بيوتيل الفينول أو أميل الفينول.

وما يعيب هذه الراتينجات هو لونها الأدكن، فهى عادة ما تكون بنية أو سوداء اللون، ومع ذلك يمكن تلوينها بألوان دكناء مثل الأحمر أو الأخضر بإضافة أنواع الخضاب المناسبة.

السليكونات Silicones

جاء التقدم فى مجال بوليمرات السليكونات نتيجة لجهود علماء شركتين أمريكيتين هما شركة «كورننج» لصناعة الزجاج، وشركة «جنرال إلكتريك»، وذلك فى خلال عام ١٩٣٠، وفى أثناء بحثهم عن مواد جديدة لها قدرة الزجاج على العزل بالإضافة إلى مرونة اللدائن.

وتختلف مركبات السليكون العضوية عن مثيلاتها غير العضوية، فى أن ذرات السليكون فى المركبات غير العضوية مثل الزجاج، ترتبط عادة بذرة فلز من خلال إحدى ذرات الأكسجين، ولكن بوليمرات السليكون تتميز بأن ذرات السليكون فيها يتصل بعضها ببعض من خلال ذرات الأكسجين بالإضافة إلى اتصالها ببعض المجموعات العضوية مثل مجموعات الألكيل أو مجموعات الأريل.

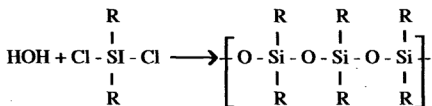
وهذه البوليمرات الناتجة من ألكيلات السليكون، مثل مثيل سليكون، لا توجد بها روابط كيميائية بين ذرات الكربون، ولهذا فهى تتحمل الحرارة العالية

ولا تتحلل بها، لأن الانحلال عادة يبدأ بكسر الروابط التي تصل بين ذرات الكربون. وتتحمل بعض هذه السليكونات التسخين عند ٢٠٠م لمدة عدة أيام، وعند ٥٥٠م في الفراغ دون أن تتحلل.

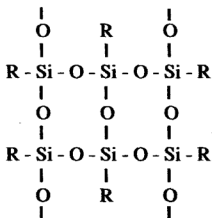
وتحضر حالياً هذه السليكونات من مركبات بسيطة للسليكون تحتوى على مجموعات عضوية، وكذلك على بعض ذرات الهالوجين، ومن أمثلتها «الكيل ثلاثى كلوروسيلان» $[R-SiCl_3]$ ، و«ثنائى ألكيل ثنائى كلوروسيلان» $[R_2SiCl_2]$ حيث R تساوى مجموعة مثيل أو مجموعة فينيل.

وعند تفاعل هذه المواد مع الماء تعطى بوليمرات تتابع فى سلاسلها ذرات السليكون والأكسجين، وتتصل بذرات السليكون فيها المجموعات العضوية [R].

وفى حالة ثنائى ألكيل ثنائى كلوروسيلان يتكون بوليمر يعرف باسم «سيلوكزان» Siloxane وهو بوليمر خطى تترتب فيه الذرات على هيئة سلسلة مستقيمة



أما فى حالة ألكيل ثلاثى كلوروسيلان فيستكون سيلوكزان شبكى التركيب و«ثلاثى الأبعاد»



ويمكن أن يتكون بوليمر السليكون من خليط من كل من ألكيل ثلاثي كلوروسيلان، وثنائي ألكيل كلوروسيلان، وتتكون في هذه الحالة أنواع مختلفة من بوليمرات السليكون بتغيير نسب كل من المادتين الداخلتين في التفاعل.

وعند إضافة مركب من مركبات السليكون به مجموعة هيدروكسيل واحدة مثل «هيدروكسي ثلاثي مثيل السيلان» $[Si(CH_3)_3OH]$ ، فإن هذه المجموعة تتحد مع طرف سلسلة بوليمر السليكون وتوقف عملية البلمرة، ولهذا يسمى مثل هذا المركب «Chain Stopper».

وتوجد بوليمرات السليكون على ثلاثة أشكال، أحدها يطلق عليه موائع السليكون، وهى سوائل في درجات الحرارة العادية، وبعضها يكون مرنا ويعرف باسم مطاط السليكون، وهو من الإيلاستومرات، أما النوع الثالث فهو راتينج السليكون.

موائع السليكون Silicon Fluids

لا تعتبر هذه المركبات بوليمرات بالمعنى المتعارف عليه، ففي أغلب الحالات يكون وزنها الجزيئي صغيرا، وتقف عملية البلمرة عند الوصول إلى ما يسمى «تترامر» «Tetramer»، أى أن سلسلة الجزيء تنتج من تفاعل أربعة جزيئات من المونومر، وقد تزيد على ذلك قليلا في بعض الأحيان.

وتحضر موائع السليكون من مركبات الكلوروسيلان بتقليبها في الماء بتركيز محدود، وهى تستعمل في تكوين مزلاقات تتحمل درجات الحرارة العالية كما تستعمل في عمليات التلميع والصقل بإضافتها إلى الشمع، وهى تساعد على تكوين فيلم متجانس يحمى السطح من الماء والأوساخ أكثر من الشمع عند استعماله وحده.

كذلك استعملت موائع السليكون في عمليات الصب المختلفة، مثل عمليات صب إطارات السيارات أو بعض أنواع اللدائن، وذلك بطلاء السطح الداخلى للقوالب بطبقة رقيقة منها مما يساعد على عدم التصاق هذه الأدوات بالقوالب في أثناء صبها كما يسهل عملية إخراجها من القوالب.

وتتم هذه العملية عادة بتحضير مستحلب من مائع السليكون فى الماء ورشه على السطح الداخلى للقالب .

وتستعمل أيضا بعض هذه الموائع فى تحضير بعض أنواع الطلاء وهى تضاف أثناء عمليات طحن وخلط الخضاب، وتعطى لمعة جيدة لطبقة الطلاء كما تجعل هذه الطبقة أكثر تماسكا وتمنع تشققها بالحرارة .

كذلك استعملت بعض موائع السليكون فى تجهيز أنواع من المنسوجات، وهى تجعلها صامدة للماء، كما استعمل بعضها فى معاملة الجلود فى أثناء دباغتها لحمايتها من الماء .

مطاط السليكون Silicone Rubbers

يتكون مطاط السليكون من سلاسل طويلة تتابع فيها ذرات السليكون والأكسجين، ويمكن تقويتها بإضافة بعض المواد المائلة مثل السليكا .

ولا يفقد مطاط السليكون مرونته فى درجات الحرارة المنخفضة، وهو يتميز بذلك على المطاط العادى الذى يتحول عند هذه الدرجات المنخفضة إلى جسم جامد كى يصبح هشاً . كذلك يبقى مطاط السليكون مرنا عند درجات الحرارة العالية بخلاف المطاط العادى الذى يفقد مرونته إلى الأبد عند تعرضه لدرجات الحرارة العالية .

وقد صنع مطاط جيد الارتداد بتسخين ثنائى مثيل السليكون مع بعض مركبات البورون، وخلطه بعد ذلك ببعض المواد المائلة . وهذا النوع من المطاط يتصف بليونته إلى حد أنه يمكن تشكيله بضغط اليد، ولكنه يرتد بقوة عند ارتطامه بسطح جامد، ولذلك استخدم فى صنع لب كرات الجولف .

ويمكن تحسين صفات الأنواع المعتادة من مطاط السليكون بإضافة بعض أنواع البولييمرات الفلورينية مثل التفلون، فتزداد بذلك مقاومته لفعل الزيوت كما تزداد مقاومته للتمزق، وتستعمل بعض هذه الأنواع فى صنع بعض مكونات الطائرات مثل الجوانات المستخدمة فى إحكام قفل الفتحات وفى عمليات العزل ونقل الهواء الساخن أو إزالة الثلوج .

كذلك استخدمت بعض هذه الأنواع فى بعض الأغراض الطبية مثل صنع الأنابيب المستخدمة فى نقل الدم وغيرها .

راتينجات السليكون Silicone Resins

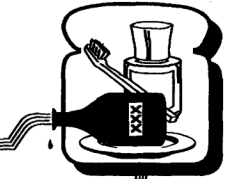
يحتوى بوليمر راتينج السليكون الجامد على عدد أقل من المجموعات العضوية بالنسبة لذرات السليكون، وتستخدم هذه الراتينجات كمواد عازلة وهى تتحمل درجات الحرارة العالية وتتميز بأنها صامدة للماء .

ويمكن استخدام هذه الراتينجات فى طلاء السطوح الداخلية للقوالب مثلها فى ذلك مثل موائع السليكون، وهى تمنع التصاق المادة المصبوبة بسطح القالب ولا تتأثر بتكرار عملية الصب، وقد أمكن صب القصدير فى إحدى العمليات نحو مائتى مرة دون أن يتأثر راتينج السليكون المستخدم فى تغطية باطن القالب .

وقد استخدمت راتينجات السليكون فى تغطية الأحجار والجدران لجعلها صامدة للماء، وهى تخلط لهذا الغرض ببعض الراتينجات العضوية ثم تسخن إلى نحو ٢٥٠ م° .

الفصل الرابع

اتجاهات جديدة
فى صناعة اللدائن والراتينجات



بوليمرات جيدة التوصيل للكهرباء

بوليمرات ثابتة حراريا

بوليمرات حساسة للضوء

أغشية حساسة من البوليمرات

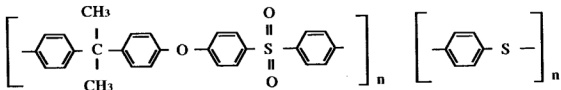
الجاهات جديدة فى صناعة اللدائن والراتينجات

منذ بدء التاريخ، استعمل الإنسان فى حياته اليومية بعض المواد فى صنع بعض ما يحتاجه من أدوات، وعندما استعمل الإنسان الأحجار فى صنع هذه الأدوات وصف ذلك العصر بأنه العصر الحجري، وعندما استعمل البرونز وصف العصر بأنه عصر البرونز. ويقال اليوم أننا فى عصر اللدائن أو البلاستيك، حيث يقدر حاليا أن كل فرد من سكان العالم يستهلك سنويا ما لا يقل عن خمسة عشر كيلوجراما من اللدائن والمواد المرنة فى شتى الصور والأشكال.

ولم يكن الناس يعرفون شيئا عن طبيعة هذه اللدائن عندما تحدث عنها لأول مرة العالم الألماني «هرمان شتاودنجر» «H.Staudinger» عام ١٩٢٢، ولكن معلومات الإنسان عن هذه اللدائن وصفاتها ومختلف استعمالاتها قد تقدمت كثيرا فى السنوات الأخيرة من هذا القرن، وأصبح الإنسان قادرا على تحضير أنواع مبتكرة من اللدائن والراتينجات التى تتعدد خواصها ويمكن استعمالها فى كل مجال على وجه التقريب.

وقد أدى التطور الذى شهدته صناعة اللدائن والبولىميرات، إلى عدم الاقتصاد على دراسة خواص المنتج النهائى واستعمالاته، بل شملت هذه الدراسة كذلك الوحدات الجزيئية أو المونومرات التى تصنع منها هذه البولىميرات، وبذلك تم ابتكار أنواع جديدة من اللدائن والبولىميرات، خلاف الأنواع الأساسية التى ذكرناها من قبل، واستخدمت فى أغراض أخرى تتفق مع الخواص الجديدة لكل منها.

ويتم حاليا صناعة أعداد كبيرة من هذه البولىميرات الجديدة، ومن أمثلتها بولىمر «بولى فينيلين سلفايد» الذى يتميز بقدرته العالية على العزل الكهربائى، ولذلك استخدم فى صنع بعض المعدات الكهربائية وبعض الأجهزة الإلكترونية وغيرها.



بولى إثير سلفون

بولى فينيلين سلفايد

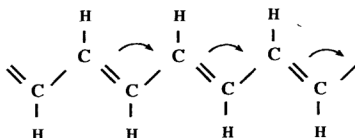
كذلك أنتجت شركة الصناعات الكيميائية الإمبراطورية (ICI) عام ١٩٧٢ بوليمر «بولي إثير سلفون» على هيئة حبيبات يمكن صهرها وحقنها أو ضغطها في قوالب، وهذا البوليمر ذو ثبات حرارى عال، وله خواص ميكانيكية جيدة وقوة عزل عالية.

وقد أنتجت شركة ديون الأمريكية عام ١٩٧٣ بوليمر «بولي فنيلين تريفتالاميد»، وسمى تجاريا باسم «كفلار» (Kevlar)، وصنعت منه ألياف تتحمل قوة شد كبيرة، واستعمل في تقوية إطارات السيارات والطائرات.

كذلك أنتجت شركة ديون بوليمر مشتركاً من بولي تترافلوروإثيلين وبولي هكسا فلوروبروبيلين، وهو بوليمر يتصف بصفاته العازلة العالية، ولذلك استخدم في صنع كثير من المعدات الكهربائية والإلكترونية.

بوليمرات جيدة التوصيل للكهرباء

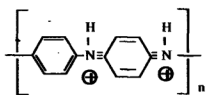
وقد أنتجت أخيراً أنواع من البوليمرات جيدة التوصيل للكهرباء ومن أمثلتها بوليمر «بولي أسيتلين» الذى تزودج فيه الرباطات الثنائية على طول سلسلة البوليمر، وترجع خواص التوصيل الكهربائى فى هذا البوليمر إلى الرنين الإلكترونى بين الروابط الثنائية، أى إلى عدم محلية الإلكترونات «delocalization»، وهو يوجد على هيئتين، «س»، «ترانس» ويجب أن تكون ذرات الكربون على نفس المستوى حتى لا يكون هناك عائق لانتقال الإلكترونات.



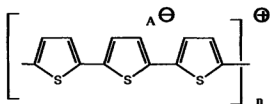
ترانس بولى اسيتلين

وعادة ما يحتوى هذا البوليمر على عوامل تساعد على انتقال الإلكترونات وزيادة قدرة البوليمر على توصيل الكهرباء، وتسمى هذه العملية «Doping» ومن أمثلة هذه العوامل خامس فلوريد الزرنيخ «AsF₅» الذى يزيد من قدرة البولى اسيتلين على توصيل الكهرباء بمقدار عشر مرات، ويجعل هذا البوليمر مماثلاً للفلزات فى توصيلها للكهرباء.

وهناك أنواع أخرى من البوليمرات الجديدة التى توصل الكهرباء مثل بوليمر «البولى أنيلين»، وبوليمر «البولى ثيوفين» وكذلك بوليمر «بولى إثير ترايفينيلين»، وهذه الأخيرة تحتاج إلى عامل يساعد على زيادة التوصيل الكهربائى (A⁻).



بولى أنيلين



بولى ثيوفين

بوليمرات ثابتة حرارياً

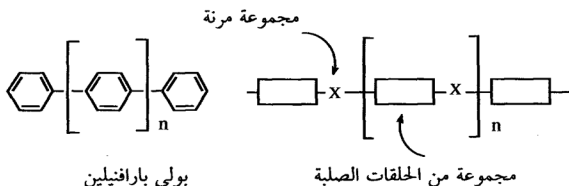
وقد أنتجت مؤخراً بعض البوليمرات التى تتحمل درجات الحرارة العالية، وتوصف هذه البوليمرات بأنها بوليمرات «ثابتة حرارياً» «Thermostable» وهى بوليمرات مطلوبة فى بعض الصناعات الإلكترونية وصناعات سفن الفضاء والصواريخ.

وعادة ما تستخدم أغلب أنواع اللدائن والراتينجات فى درجات حرارة لا تزيد على ١٠٠م°، ولكن بعض المعدات والتجهيزات قد تعمل عند درجات حرارة أعلى من ذلك، ولذلك فإن الأمر يتطلب ابتكار أنواع جديدة من هذه اللدائن تتحمل مثل هذه الحرارة العالية مع احتفاظها بخواصها وبصفتها الميكانيكية دون تغيير.

وقد تبين من كثير من البحوث والدراسات أن بعض هذه البوليمرات يمكن أن يحتفظ بخواصه دون تغيير لمدة عدة دقائق عند ٦٠٠م، ولمدة عدة ساعات عند ٤٠٠م، وأكثر من ١٠٠٠ ساعة عند ٣٠٠م، كما أنه يبقى ثابتا لمدة ٣٠,٠٠٠ ساعة عند ٢٢٠م.

وهذه البوليمرات الثابتة حراريا، صعبة التحضير بصفة عامة، وقد دلت مختلف البحوث الخاصة بهذه البوليمرات على أن البوليمر الثابت حراريا يجب أن يتكون من مونومر يحتوى على عديد من حلقات البنزين الأروماتية، فهذه الحلقات هى التى تعطيه الثبات الحرارى المطلوب بالإضافة إلى منحه المتانة اللازمة.

وأفضل البوليمرات التى من هذا النوع هو بوليمر «بولى بارافينيلين» الذى يتكون باتصال حلقات البنزين واحدة وراء الأخرى، ولكن هذا البوليمر صعب التحضير وشديد الصلابة وغير لدن حراريا.

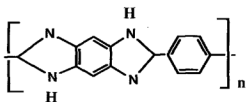


وقد أمكن صنع بعض اللدائن الثابتة حراريا ولها خواص لدنة حراريا بإدخال بعض المجموعات التى تعطيها نوعا من المرونة بين الحلقات الجامدة كما فى الشكل السابق، ويؤدى هذا إلى الإخلال بنظام السلاسل الجامد وزيادة مرونتها، وبذلك تم التغلب على صلابتها الفائقة وعدم ذوبانها فى المذيبات العضوية، وأيضا التغلب على صعوبة صهرها مما يجعل تشكيلها بالحقن أو على هيئة أفلام متيسرا إلى حد ما.

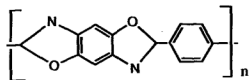
وأغلب هذه البوليمرات التى لها ثبات حرارى جيد تصنع من مركبات حلقية بها ذرة أخرى بخلاف الكربون، مثل ذرة أكسجين أو ذرة كبريت أو ذرة نتروجين.

وقد بدأ تصنيع هذه البوليمرات عام ١٩٦٠، ومن أمثلتها «بولي إثيركتون» الذى أنتجته شركة الصناعات الكيميائية البريطانية (ICI) عام ١٩٦٢ تحت اسم «PEEK»، وهو ينصهر عند ٣٣٤م.

كذلك أنتجت شركة فيليس للبترول «بولي فليلين دايسلفايد» تحت اسم PPS، وهو ينصهر عند ٢٨٧م.

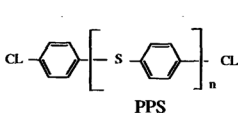


بولي فليلين دايسلفايد

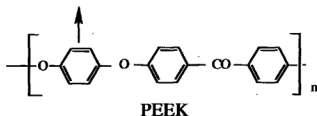


بولي إثيركتون

ويمكن تحضير بعض هذه البوليمرات الثابتة حراريا من «أوليوجومات» بها عدد صغير من الوحدات المتكررة حيث لا يزيد فيها عدد هذه الوحدات (n) على عشر وحدات، مثل «بولي بنزوكزازول» و «بولي بنزيميدازول».



بولي بنزيميدازول



بولي بنزوكزازول

وقد استعملت بعض هذه البوليمرات وغيرها على هيئة طلاء (ورنيش) لعزل أسلاك النحاس فى ملفات المحركات الكهربائية التى قد تتعرض لحرارة عالية فى أثناء تشغيلها.

كذلك استخدمت بوليمرات من هذا النوع بواسطة هيئة الفضاء الأمريكية (NASA) كمواد لاصقة، وفى صنع بعض أجزاء فى سفن الفضاء وبعض المعدات الإلكترونية التى تعمل عند درجات الحرارة العالية.

وهناك أنواع أخرى عديدة من هذه البوليمرات الثابتة حراريا والتي يتم استخدامها حاليا في كثير من المجالات، ولكن لا يتسع المجال هنا لذكرها.

بوليمرات حساسة للضوء

تبين أن بعض البوليمرات التي تحتوى سلاسلها على روابط ثنائية مزدوجة، تتصف بحساسيتها لأشعة الضوء، ومن أمثلتها بوليمر البولى بتزيميدازول سابق الذكر، واسمه الحقيقى «p-Phenylenebenzobisimidazole» وكذلك بوليمر «بولى داي أسيتلين» ويسمح ازدواج الروابط الثنائية بجزيئاتها بعملية الرنين الإلكتروني وبعدهم محلية الإلكترونات المكونة لها.

وعندما يصطدم شعاع من الضوء له طول موجى محدد بزاوية معينة، فهو يثير الإلكترونات عديمة المحلية، وبذلك تتغير استجابتها لحزمة أخرى من الضوء.

أغشية حساسة من البوليمرات

أمكن صناعة أغشية دقيقة من بعض البوليمرات تحتوى على عديد من الثقوب أو المسام. وفي حقيقة الأمر، فإن هذه المسام ما هي إلا تمزقات دقيقة «Microtears» على هيئة شقوق صغيرة جدا تنشأ في غشاء البوليمر عند مطه.

وقد استعملت بعض هذه الأغشية في عمليات الترشيح الفائق «Ultrafiltration»، وبعضها لا يسمح بمرور الماء لأن الغشاء مصنوع من بوليمر به مجموعات كارهة للماء، وبعضها الآخر يسمح بمرور السوائل والغازات.

وقد استعملت بعض هذه الأغشية في صنع الملابس الصامدة للماء، وفي الأجهزة التي تدفع الأكسجين في الدم، وفي عمليات الديليزة الكهربائية، كما استعمل بعضها في إزالة ملوحة مياه البحر.

وهناك بعض الأغشية المصنعة من بوليمرات بها مجموعات تحمل شحنات كهربائية، أو مجموعات تمنح الإلكترونات أو تقبلها، وفي هذه الحالة فإن إضافة الماء إلى هذه الأغشية يتسبب في إبعاد سلاسل البوليمر بعضها عن بعض لتخفيض

التنافر بين هذه المجموعات، وبذلك فإن مثل هذه الأغشية يمكن لها أن تمتد وتنكمش بتأثير الحرارة أو باختلاف تركيز أيون الهيدروجين في الوسط المحيط بها.

ومن أمثلة هذه الأغشية الأغشية المصنوعة من بوليمر «بولى أيزوبريل أكريلاميد» وكذلك بوليمر «بولى مثيل فاينيل أثير»، وهى تستجيب إلى التغير فى تركيز أيون الهيدروجين وتنكمش إلى نحو ٣٠٪ من حجمها الأصلي.

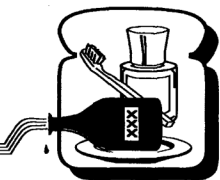
ونظرا لاستجابة هذه البوليمرات المرنة للظروف المحيطة بها فقد أطلق عليها اسم «الهلاميات الذكية» «Intelligent Gels» وتدور البحوث الآن حول محاولة وضع مثل هذه البوليمرات فى جسم الإنسان وهى تحمل أنواعا من الدواء، وهى لا تطلق هذا الدواء إلا عندما تتغير الظروف المحيطة بها.

ومن أمثلة ذلك تحميل هذه البوليمرات ببعض الأدوية الحساسة للحموضة، فهى تنكمش فى الوسط الحمضى للمعدة فتسد مسامها وتمنع إطلاق هذه الأدوية، وعندما تنزل إلى الأمعاء حيث الحموضة أقل من حموضة المعدة، ينبسط البوليمر ويصبح منفذا، فينطلق منه الدواء فى مكانه المناسب.

وهناك بوليمرات هلامية تطلق الأنسولين عند مرور التيار الكهربائى بها - وهو تيار كهربائى ضعيف - ويتوقف جريان الأنسولين منها عند انقطاع التيار. وتشبه هذه البوليمرات الهلامية الأنسجة التى تتكون منها العضلات فى جسم الإنسان.

الفصل الخامس

طرق تشكيل المعادن



طريقة الكبس في قوالب

طريقة الحقن

طريقة الصب

طريقة البثق

طريقة النفخ

اللدائن الرقائقية

الأقلام والشرائح

طرق تشكيل اللدائن

تعدد طرق تشكيل اللدائن فى الصناعة، وبعض هذه الطرق يعتمد على نوع الراتينج المستخدم فى التشكيل، وبعضها يعتمد على نوع الأداة المطلوب تشكيلها. وأهم الطرق المستخدمة فى تشكيل اللدائن هى طريقة الكبس فى قوالب، وطريقة الحقن، وطريقة الصب، وطريقة البثق، وطريقة النفخ، ثم طريقة تكوين اللدائن الرقائقية وطريقة تكوين الأغشية والأفلام، ويمكن تلخيص كل من هذه الطرق فيما يلى:

طريقة الكبس فى قوالب Compression Moulding

يتم تشكيل اللدائن فى هذه الطريقة بتسخينها وضغطها فى قوالب خاصة موضوعة بين فكي مكبس هيدروليكي.

وتصنع القوالب عادة من نوع من الصلب المقسى، وهى تصنع عادة بدقة تامة بحيث لا يتبقى بين نصفى القالب العلوى والسفلى، عند جمعهما معا، إلا الفراغ الذى يشبه شكل الأداة المطلوبة تماما.

ويتم التحكم فى وضع القالب بواسطة قضيبين على جانبي النصف العلوى للقالب، يدخلان فى تجويفين بالنصف السفلى للقالب، وبذلك يعمل كل منهما كدليل لضبط عملية الكبس. كذلك يوجد بالنصف السفلى للقالب عمود آخر يعرف باسم قضيب الطرد، وهو يساعد على إخراج الأداة بعد كبسها من القالب (شكل ١).

ويوزن عادة قدر محسوب من المادة اللدنة على هيئة مسحوق أو على هيئة حبيبات صغيرة، ثم توضع فى النصف السفلى للقالب المسخن إلى نحو ١٥٠ - ١٨٠°م، تبعا لنوع البوليمر المستخدم، ثم تضغط بإنزال النصف العلوى للمكبس فتكون الأداة المطلوبة.

وإذا كان الراتينج (البوليمر) المستخدم من النوع اللدن حراريا، لا يمكن فتح القالب وهو ساخن وإلا انصهرت الأداة مرة أخرى بسبب الحرارة العالية للقالب، ولذلك يجب أن يبرد القالب بحيث تقل درجة حرارته عن درجة ليونة البوليمر المستخدم، ثم يفتح بعد ذلك.

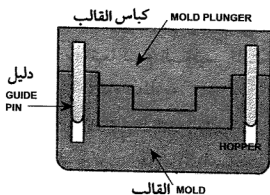
أما فى حالة البوليمرات الجامدة حراريا، فيمكن فتح القالب بعد انتهاء الكبس مباشرة، حيث إن البوليمر يكون قد تحول إلى التركيب الشبكي الجامد، ولهذا فإن هذه الطريقة تعتبر اقتصادية تماما عند تشكيل اللدائن الجامدة حراريا مثل الباكلايت واليوريا والميلامين، فلا يضيع الوقت فى هذه الحالات فى تبريد القالب قبل فتحه، وخاصة أن الزمن اللازم لتصلب هذه البوليمرات قصير جدا، ويتراوح بين عدة ثوان وبين عدة دقائق تبعا لسمك الأداة الناتجة.

والأدوات التى تشكل بهذه الطريقة تكون لها حروف دائرية عادة مثل كبائن الراديو والتلفزيون، وهى تدفع من القالب بعد انتهاء عملية الكبس بواسطة قضيب الطرد.

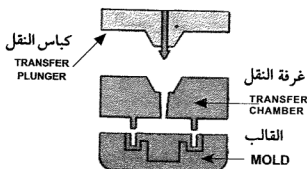
ويمكن فى بعض الحالات وضع قطع معدنية مثل المسامير المحواة أو الصواميل وغيرها فى داخل القالب قبل الكبس، بحيث تثبت فى وضعها المطلوب فى البوليمر المتصلب فى نهاية عملية الكبس، وتعرف هذه العملية باسم «إدخال فى أثناء القولبة» «Insert Moulding»، وهى تجعل صنع بعض هذه الأدوات أكثر يسرا وتوفر كثيرا من الوقت.

ويمكن كبس عدة أشياء معا عندما تكون الأدوات المطلوبة صغيرة الحجم، وتعمل بعض هذه المكابس بطريقة آلية يمكن بواسطتها صنع نحو ١٠,٠٠٠ أداة من قالب واحد كل أسبوع.

تشكيل بالكبس COMPRESSION MOLDING



تشكيل بالنقل TRANSFER MOLDING

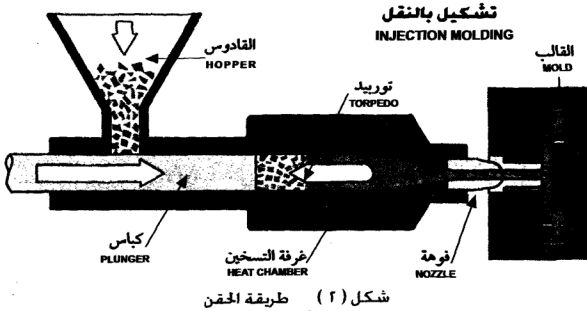


شكل (١) التشكيل بالنقل أو الكبس

طريقة الحقن Injection

ابتكرت هذه الطريقة عام ١٩١٩، وهي تصلح تماما لتشكيل البوليمرات اللدنة حراريا.

والجهاز المستخدم فى هذه العملية يتكون فى أبسط صورة من قادوس توضع به حبيبات البوليمر، ومن حجرة خاصة للتسخين، ومن آلة دفع خاصة (محقن) يحدد مشوارها كمية البوليمر الذى يدفع من خلال حجرة التسخين إلى القالب الموجود بنهاية الجهاز (شكل ٢).



شكل (٢) طريقة الحقن

وتبدأ عملية الحقن بوضع حبيبات البوليمر اللدن حراريا مثل البولى ستايرين أو بولى أستيات السليولوز، أو لدائن البولى فاينيل، فى قادوس الجهاز، ثم يبدأ المحقن فى دفع هذه الحبيبات إلى حجرة التسخين لتقابل جسما مستطيل الشكل يعرف باسم «الطوربيد». ويساعد هذا الجسم على ضمان تجانس البوليمر، كما يعمل على دفع البوليمر إلى الجدران الساخنة الملاصقة لحجرة التسخين وبذلك يعجل من انصهار البوليمر ويضمن تساوى درجات الحرارة فى المصهور الناتج، والتي قد تصل إلى نحو ١٥٠ - ٢٠٠ م° تبعا لنوع البوليمر المستخدم.

ويدفع البوليمر المنصهر، وهو على هيئة شبه سائلة من فتحة خاصة فى نهاية غرفة التسخين، إلى القالب الذى يترك مقفلا لمدة عدة ثوان مع تبريده بالماء. ويلاحظ فى هذه الطريقة أن القالب لا يسخن، ولكنه يبرد قبل فتحه بعد أن يتحول البوليمر المنصهر إلى شكل جامد، كذلك فإن البوليمر لا يوضع فى القالب على هيئة حبيبات، ولكنه يدخل إليه على هيئة شبه سائلة مما يجعله يتخذ شكل القالب الداخلى بدقة كبيرة.

ولا تصلح هذه الطريقة إلا لصنع الأدوات التى يمكن سحبها بسهولة من القالب بعد فتحه، كذلك يجب ألا تكون الأداة الناتجة سميكة حتى لا يحتاج تبريدها إلى وقت طويل، وقد يتسبب السمك الزائد للأداة فى انكماشها عند تبريدها بشكل غير متساو مما يسبب ظهور بعض العيوب بسطحها.

وقد استخدمت طريقة الحقن فى صنع كثير من الأدوات، مثل الأمشاط وشناير النظارات وغيرها. وتعمل بعض هذه الآلات حاليا بطريقة آلية تصلح لاستعمالها فى إنتاج الأدوات على نطاق واسع، وتستطيع الآلة الواحدة التى قد تحتوى على عدة أجهزة حقن إنتاج آلاف من الأمشاط فى ثماني ساعات كما تستطيع إنتاج عجلة قيادة السيارة فى نحو ٥٥ ثانية فقط.

وقد استبدلت عملية الدفع فى الآلات الجديدة بحلزون خاص يساعد على مزج حبيبات البوليمر كما يساعد على توزيع السخونة بشكل أفضل.

طريقة الصب Casting

أغلب اللدائن التى تستخدم هذه الطريقة فى تشكيلها هى لدائن الفينول - فومالدهيد، وهى تكون فى العادة على هيئة سائل شرايى القوام يصب فى القالب المطلوب.

ولا تستعمل فى هذه الطريقة ضغوط من أى نوع، كما أن درجة الحرارة التى يتعرض لها البوليمر لا تكون عالية، ولهذا فإن القوالب المستخدمة فى هذه العملية لا تصنع من فلزات غالية الثمن كما فى حالة طريقة الكبس سابقة الذكر، بل يكفى أن يكون القالب مصنوعا من فلز الرصاص، مما يعطى هذه الطريقة ميزة

كبرى على غيرها من الطرق، فهي تقلل من تكلفة صنع القوالب بالإضافة إلى أن قالب الرصاص المستخدم، يمكن أن يصنع هو نفسه بطريقة الصب ويعاد استخدامه.

ويعد صب الراتينج السائل في القالب، يسخن القالب في فرن خاص لمدة قد تصل إلى عدة أيام، ولكن درجة حرارة الفرن قد لا تزيد على ١٠٠م. وبصفة عامة يعتمد زمن التسخين ودرجة الحرارة على نوع الراتينج المستخدم وعلى نوع الأداة التي ستنتج منه.

وبعد انتهاء تصلد الراتينج، تستخرج الأدوات من القالب بواسطة مطارق تعمل بالهواء المضغوط، وكثيرا ما يتحطم القالب في هذه العملية، ولكن نظرا لأنه مصنوع من الرصاص، فيعاد صبه بعد ذلك.

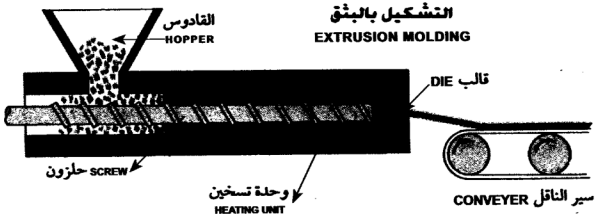
وقد استخدمت طريقة الصب في صنع زجاج عضوى ملون، وذلك بصب الراتينج المناسب في قوالب قليلة العمق مفتوحة، وهذه الطريقة تنتج ألواحاً رقيقة شفافة مثل ألواح البرسبكس الناتجة من بولى مثيل ميثاكريلات.

كذلك استخدمت طريقة الصب في صنع الأسنان الصناعية، وتتم فيها طريقة البوليمر ببعض المونومر حتى يتحول إلى عجينة يمكن ضغطها في القالب المشابه للسن، ثم يسخن القالب للدرجة حرارة تسمح فقط بتفاعل المونومر المضاف مع البوليمر لتكوين وحدة واحدة، وتستعمل راتينجات الأكريليك عادة في هذه العملية.

طريقة البثق Extrusion

تلخص عملية البثق في ضغط مصهور الراتينج لإجباره على المرور خلال فتحة معينة لها مقطع ثابت، وتشبه هذه العملية خروج معجون الأسنان من عبوته عند الضغط عليها.

وتتكون آلة البثق من أسطوانة بداخلها حلزون يساعد على دفع حبيبات الراتينج إلى المنطقة الساخنة في مقدم الأسطوانة حيث ينصهر الراتينج ويندفع خارجا من فتحة خاصة في نهايتها.



وقد استخدمت هذه الطريقة لتشكيل بعض البوليمرات اللدنة حراريا مثل أسيئات السليولوز، وتستعمل الحرارة فى هذه الحالة لتلين البوليمر فقط إلى حد يسمح بمروره من فتحة البثق. ومن الضرورى فى هذه الحالة تبريد البوليمر الناتج من البثق إلى ما دون درجة انصهاره حتى يمكن المحافظة على أبعاده وعلى شكله العام.

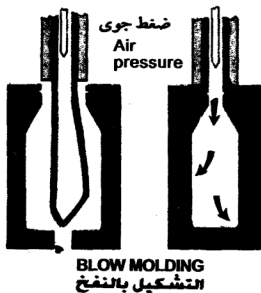
ويمكن أن يتم تبريد المادة الناتجة من البثق بواسطة تيار من الهواء أو بمرورها فى حوض يحتوى على الماء.

أما فى حالة اللدائن الجامدة حراريا فإن الحرارة تستخدم أولا لتلين البوليمر جيدا، ثم ترفع بعد ذلك لتحويله إلى الشكل الشبكي الجامد، ولهذا فإن ضبط الحرارة فى داخل جهاز البثق عامل هام حتى لا يتصلب البوليمر قبل الوقت اللازم أو المناسب، وإلا أدى ذلك إلى تصلبه فى داخل الآلة ومنع الحركة فيها، ويصعب جدا بعد ذلك إخراجها منها.

ويتم ذلك عادة بضغط حبيبات البوليمر بواسطة الحلزون إلى غرفة منخفضة الحرارة فى منتصف آلة البثق، وعادة ما تحفظ درجة حرارة هذه الغرفة ثابتة بتبريدها بغلاف من الماء الجارى. ثم يدفع بعد ذلك البوليمر اللين إلى منطقة تصل فيها درجة الحرارة إلى نحو ١٣٠ - ١٦٠°م، ثم إلى نهاية الآلة وعندها تصل درجة الحرارة إلى ١٨٠°م، وهى تسمح بتحويل البوليمر إلى الشكل الشبكي الجامد فى خلال دقيقة ونصف تقريبا، وتبلغ سرعة مرور البوليمر فى هذه العملية نحو ١٥

ستتيمترا فى الدقيقة يمر فيها البوليمر من حالة المسحوق أو الحبيبات إلى الحالة اللدنة ثم إلى الحالة الصلبة للجامدة فى هذا الزمن القصير.

طريقة النفخ Blowing



تنفذ هذه الطريقة بنفس الأسلوب المتبع فى صناعة الزجاج لتشكيل الزجاجات وغيرها. وتعتمد هذه الطريقة على بثق أنبوبة مقللة الطرف من مصهور البوليمر، ثم وضع هذه الأنبوبة فى قالب رأسى يتكون من نصفين منفصلين، وبعد إقفال القالب يدفع الهواء فى داخل الأنبوبة فتبدأ فى الاتساع حتى تلامس جدران القالب الداخلية وتأخذ شكله تماما.

ويلاحظ أن تناسب كمية البوليمر المستخدمة مع الشكل النهائى للأداة المطلوب تشكيلها، وإذا زادت كميته أو قلت عن حد معين ظهرت بعض العيوب التى لا يمكن إصلاحها فى شكل الأداة.

ولا تستغرق هذه العملية وقتا طويلا، فبمجرد ملامسة البوليمر لجدران القالب، تنخفض درجة حرارته إلى ما دون درجة ليونته، ويمكن عندئذ فتح القالب وإخراج الأداة المشكلة منه.

وعندما يحتاج الأمر إلى إنتاج أحجام كبيرة من الزجاجات أو الأدوات المجوفة، فإن الأمر يقتضى استخدام كميات أكبر من مصهور البوليمر الخارج من آلة البثق. وتتسبب الكتلة الكبيرة للبوليمر المستخدمة فى هذه الحالة فى حدوث مط للأنبوبة اللدنة تحت ثقل كتلتها، مما يؤدى إلى أن يصبح الجزء الأسفل منها أكثر سمكا من جزئها العلوى، ويظهر هذا العيب بوضوح فى الأداة المشكلة فى هذه العملية.

ويمكن التغلب على هذا العيب بتغيير فتحة جهاز البثق فى أثناء تحضير الأنبوبة من مصهور البوليمر، فتكون فتحة البثق التى يخرج منها الطرف المسدود

للأنبوبة ضيقة فى أول الأمر، ثم تتسع تدريجيا حتى نهاية عملية البثق، وبذلك يكون الجزء المسدود من الأنبوبة أقل سمكا من جزئها العلوى، وعند إدخالها فى القالب يضيع هذا الفارق فى السمك ويختفى تماما بسبب مط الأنبوبة تحت ثقل كتلتها، ويتساوى سمك جدرانها فى كل مكان.

اللدائن الرقائقية Laminated Plastics

تتكون اللدائن الرقائقية أساسا من مادتين، المادة الرابطة وهى الراتينج، والمادة ذات الألياف مثل الورق أو القماش أو السيزال أو الجوت.

والمادة الرابطة التى تستخدم عادة فى صنع اللدائن الرقائقية مثل الفورميكا وغيرها، تكون عادة من نوع اللدائن الجامدة حراريا، مثل راتينجات الفينول فورمالدهيد أو الراتينجات الأمينية.

ويستعمل الخشب أحيانا فى صنع هذه الرقائق، فتشيع بعض الألواح الرقيقة منه بالراتينج، وفى هذه الحالة يحتفظ الخشب بمظهره الطبيعى بالإضافة إلى اكتسابه للقوة والمتانة. كذلك يمكن استعمال ألياف الأسبستوس عند صنع لدائن رقائقية تقاوم تأثير الحرارة.

وقد استعملت المايكا فى صنع رقائق من هذا النوع لها صفة العزل وتقاوم تأثير التيار الكهربائى، وتتوزع خواص الرقائق الناتجة بتغيير نوع الراتينج المستخدم، وكذلك بتغيير حجم القشور أو صفائح المايكا المستعملة.

ونظرا لأن المايكا ذات سطح لامع وأملس، فإنه يصعب التصاق الراتينجات الفنولية أو الأمينية بها، ولذلك تستعمل عادة فى هذه الرقائق مادة رابطة أخرى مثل ورنيشات الشيلاك أو البتومين أو راتينجات الألكيد. وهكذا يمكن اعتبار اللدائن الرقائقية المحتوية على المايكا مجموعة قائمة بذاتها تعتمد فى خواصها على مدى التصاق قشور المايكا وتماسكها بالراتينج المستخدم.

وتحضر اللدائن الرقائقية عادة بإحدى الطريقتين التاليتين:

- ١ - معاملة النسيج الجاهز أو المادة ذات الألياف بشكلها الطبيعى بالراتينج.
- ٢ - خلط المادة الرابطة وهى الراتينج بالألياف القصيرة أو بالشرائح الصغيرة قبل تحويلها إلى صفائح.

وتتميز الرقائق الناتجة من الطريقة الأولى بقوة شد عالية، بسبب انتظام ألياف النسيج في داخلها، وتتلخص هذه الطريقة في إمرار الورق أو النسيج مثل القطن أو الكتان على درافيل دوارة، تنغمس في أثناء دورانها في محلول الراتينج، ثم ينقل النسيج المشبع بالراتينج بعد ذلك إلى غرف التجفيف للتخلص من المذيب المتطاير الذي يجمع لإعادة استخدامه.

وتعتمد نسبة الراتينج التي يحملها النسيج على درجة لزوجة محلول الراتينج، وعلى السرعة التي يمر بها النسيج في هذا المحلول، وقد تصل نسبة الراتينج في بعض هذه الرقائق إلى نحو ٥٠٪ من وزنها الجاف.

ويمكن تقطيع الرقائق الناتجة من هذه العملية إلى شرائح، ووضعها بعضها فوق بعض ثم كبسها معا حتى يتحول الراتينج بالضغط والحرارة إلى التركيب الشبكي الجامد.

كذلك يمكن صنع أنابيب من هذا النسيج المحمل بالراتينج، وذلك بلفه حول أسطوانات معدنية خاصة ثم ضغطه وهو حول هذه الأسطوانات بين أسطوانات دوارة أخرى ساخنة، حتى يتحول الراتينج إلى التركيب الشبكي الجامد.

أما الطريقة الثانية لتحضير هذه الرقائق فيضاف فيها الراتينج على هيئة محلول أو مصهور إلى الألياف القصيرة أو بعض الشرائح الصغيرة، وقد يضاف الراتينج على هيئة مسحوق إلى لب الخشب في أثناء صبغ الورق، مما يضمن توزيعا متجانسا للراتينج بين هذه الألياف.

وقد استعملت اللدائن الرقائقية في كثير من الأغراض، فاستعملت في أعمال الديكور، وفي عمليات بناء المساكن وفي المحلات التجارية، وفي تغطية الموائد، كما استعملت في داخل كل من القطارات والطائرات لحفة وزنها وصلابتها.

الأفلام والشرائح

يطلق اسم الفيلم على الغشاء الذي يتراوح سمكه بين ١ - ١٥ ملليمترًا، ويطلق اسم الشرائح على الأغشية التي يزيد سمكها على ذلك.

وقد كان العالم الألماني «شونباين» «Schönbein» هو أول من صنع عام ١٨٤٦، فيلما رقيقا من التروسيلولوز، بوضع محلوله على شريحة من الزجاج، ثم تركه للمحلول حتى يتبخر منه المذيب، وحصل بذلك على غشاء رقيق شفاف. وقد أرسل «شونباين» هذا الفيلم الذي كان شيئا جديدا في ذلك الحين، إلى العالم البريطاني «فاراداي» «Faraday»، واقترح أن يستخدم هذا الفيلم في صنع أوراق البنكنوت لمئاته، ومقاومته العالية للماء.

وقد استخدمت بعد ذلك عام ١٨٨٤ شرائح أكثر سمكا من السيلولويد (التروسيلولوز + الكافور) في صنع بدائل ألواح الزجاج، ولكن التقدم الحقيقي في صنع هذه الأفلام بدأ في عام ١٨٦١ عندما ابتكر «راسل» «Russell» طريقة عرفت باسم «طريقة الكلوديون المبتل» «Wet Collodion» لصنع أفلام التصوير الضوئي.

وتتضمن هذه الطريقة في صب محلول من الكلوديون مع يوديد الألومنيوم على شرائح زجاجية، ثم غمر هذه الشرائح في محلول من نترات الفضة، فيتكون بذلك يوديد الفضة في داخل طبقة من التروسيلولوز، واستخدمت هذه الأفلام في التصوير.

والأفلام الناتجة من مثل هذه الطرق كانت ذات أطوال قصيرة يعتمد طولها على طول شرائح الزجاج التي تصب عليها، ولم يصنع أول فيلم طويل متصل إلا عام ١٨٩٩ عندما ابتكرت طريقة صب محلول التروسيلولوز على أسطوانات تدور حول محورها باستمرار.

والطريقة المستعملة لهذا الغرض تلتخص في إذابة التروسيلولوز المضاف إليه القدر المناسب من الكافور، في وعاء خاص به قلاب، في خليط من الكحول والأثير. ويمكن استعمال أسيتات السيلولوز لإنتاج أفلام لا تقبل الاشتعال، وفي هذه الحالة يستعمل الأسيتون كمذيب.

والمحلول الناتج عادة ما يكون لزجا، وتصل نسبة المادة اللدنة إلى نحو ٢٥٪ بالوزن، ويدفع هذا المحلول بعد ذلك إلى مجموعة من المرشحات التي تحتوى في

داخلها على نسيج خاص، وذلك باستخدام مضخة خاصة تساعد على سرعة عملية الترشيح.

ويخرج المحلول الراق من هذه المرشحات ليدخل فى خزان خاص يحيط به غلاف يسمح بمرور البخار حوله لتسخين المحلول، والهدف من هذه العملية هو التخلص من فقاعات الهواء حتى لا تظهر هذه الفقاعات فى الفيلم النهائى، (شكل ٣).

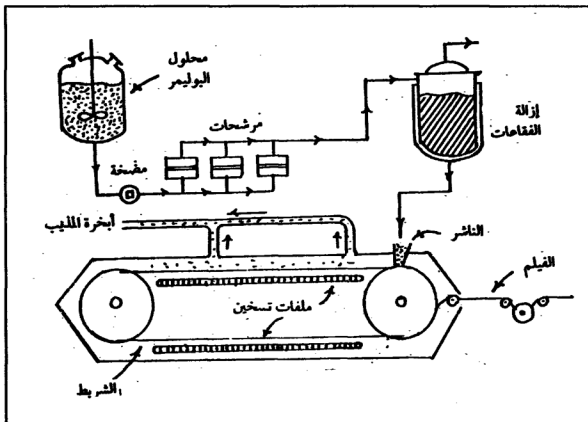
وبعد أن يترك المحلول مدة فى هذا الخزان الأخير حتى تتصاعد منه كل فقاعات الهواء، يسحب المحلول الراق من الخزان ويوجه إلى أداة بسيطة تشبه القمع أو القادوس، وتعرف باسم «الناشر» «Spreader» (شكل ٤) ومهمته نشر طبقة رقيقة من محلول البولىمر على السطح الموجود أسفل منه، ويمكن التحكم فى سمك هذه الطبقة بتحريك «الناشر» إلى أعلى أو إلى أسفل حسب الحاجة إلى ذلك.

ويتزل المحلول من «الناشر» إلى سطح أسطوانة من الصلب الذى لا يصدأ تدور حول محورها بسرعة بطيئة ويمكن تسخينها أو تبريدها بملفات خاصة فى داخلها. وعندما يتبخر المذيب يتبقى على سطح الأسطوانة غشاء رقيق هو الفيلم المطلوب.

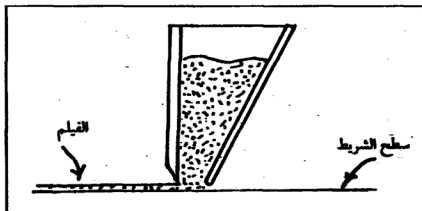
وقد ابتكرت هذه الطريقة فى الولايات المتحدة وفى ألمانيا وكذلك فى فرنسا، ولكنها تغيرت بعد ذلك إلى الطريقة الحديثة التى يصب فيها محلول المادة اللدنة على شرائط خاصة بدلا من صبه على سطح الأسطوانات.

ويدور الشريط الذى يصب عليه المحلول، بين أسطوانتين تفصلهما مسافة معينة، ويحمل الشريط خلال قطعه لهذه المسافة على عجلات صغيرة لضمان انتظام سرعته.

ويصب محلول المادة اللدنة على الشريط من الناشر الموضوع فوق سطح الأسطوانة الأولى، ويتحرك الشريط بسرعة محسوبة متجها إلى الأسطوانة الثانية، وهو يشبه حزاما يدور حول محورين (شكل ٣)، وتوجد تحت هذا الشريط فى أثناء دورانه ملفات تسخين لتساعد على تبخير المذيب.



شكل (٣) صناعة الأقلام من اللدائن



شكل (٤) الناشر Spreader

وتوضع هذه المجموعة التى تتكون من الشريط الدوار والأسطوانتين فى داخل غلاف من الصلب به زجاج للرؤية يسمح بمتابعة العملية، ويحتوى الهواء الخارج من هذا الغلاف على أبخرة المذيب الذى يجمع ويعاد استخدامه، إما بتبريد الهواء أو بإمراره فى فحم منشط لامتصاص أبخرة المذيب الذى يعاد إطلاقه منه بإمرار البخار فى مسام الفحم.

وقد طورت هذه العملية بوضع طبقة من الجيلاتين الملدن بقليل من الجليسرين على سطح الشريط المعدنى، ويتحول هذا الجيلاتين عندما يبرد إلى هلام ويكون سطحه أملس تماما.

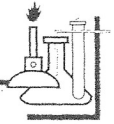
ولا تصلح هذه الطريقة إلا فى إنتاج أفلام من أسيتات السيلولوز لأن الجيلاتين لا يذوب فى الأسيتون المستخدم لإذابة الأسيتات، أما فى حالة صنع أفلام من التروسيلولوز فلا تستعمل هذه الطريقة لأن الكحول المستخدم فى تحضير محلول التروسيلولوز يؤثر على سطح الجيلاتين ويسبب التصاقه بسطح الفيلم الناتج.

وتستخدم هذه الطريقة فى صنع أفلام السينما وأفلام التصوير وكذلك الأفلام الخاصة بالأشعة السينية، وعادة ما تنتج هذه الأفلام على هيئة شريط متصل طوله ١٠٠٠ قدم، ويلف على بكره خاصة فى نهاية الآلة، ويمكن بعد ذلك تقطيعه إلى الطول والعرض المطلوبين.

والتروسيلولوز المستعمل فى صنع هذه الأفلام يحتوى على ١١,٧٪ من التروجين بدلا من النسبة المعتادة [٨, ١٠ - ١١٪]؛ وذلك لأن هذا النوع من التروسيلولوز سريع الذوبان كما أن مقاومته للماء جيدة جدا، ويضاف إلى محلوله ١٠٪ كافور لإنتاج فيلم مرن ولا يتشقق.

كذلك تحتوى أسيتات السيلولوز المستخدمة فى صنع الأفلام على نحو ٣٪ زيادة من مجموعة الأسيتات، وقد استعملت الأسيتات الثلاثية حديثا لهذا الغرض.

هذا الكتاب



الصناعات الكيميائية ركيزة هامة من ركائز الاقتصاد القومى فى كثير من الدول، وقد صدرت هذه السلسلة على أمل أن تسد حاجة القارئ إلى مزيد من دراسة ومعرفة هذا النوع من الصناعات الأساسية.

وهذا الكتاب هو الجزء الثانى من سلسلة الصناعات الكيميائية، وهو يتناول صناعة اللدائن والراتينجات والبوليمرات والألياف الصناعية وطرق تحضيرها وخواصها واستخداماتها.

ويتضمن أيضا طرق تحضير اللدائن والخيوط التى من أصل طبيعى مثل خيوط التروسيلولوز والفسكوز والرايون وبعض لدائن الكيزين. كذلك يشتمل على اللدائن المخلفة بطريقة البلمرة مثل البولى إيثلين والبولى ستايرين وبوليمرات الفايثيل، واللدائن والخيوط الأخرى المخلوطة بطريقة التكثيف مثل البولى إستر والنايلون والكابرولاك وغيرها.

كما يحتوى هذا الجزء على بعض الاتجاهات الحديثة صناعة اللدائن والبوليمرات، مع نبذة عن الطرق المخت المستخدمة فى صنعها وفى تشكيلها.

Bibliotheca Alexandrina



0421532

